

12 04 2005

PA 1298591



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

March 24, 2005

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/530,623

FILING DATE: December 19, 2003

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS




N. WILLIAMS
Certifying Officer

BEST AVAILABLE COPY

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Karl-Stefan WEISSENRIEDER		Aalen	GERMANY
Alexander HIRNET		Ellwangen	GERMANY
Alexandra PAZIDIS		Aalen	GERMANY
Karl-Heinz SCHUSTER		Koenigsbronn	GERMANY
<input checked="" type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the <u>1</u> separately numbered sheet(s) attached hereto			
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)			
Projection Objective for Immersion-Lithography			
CORRESPONDENCE ADDRESS			
<i>Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:</i> WASHINGTON OFFICE 23373 CUSTOMER NUMBER			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification	Number of Pages	forty-seven (47)	<input type="checkbox"/> CD(s), Number
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets	eight (8)	<input type="checkbox"/> Other (specify)
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT			
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. <input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account. <input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> FILING FEE AMOUNT (\$) </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> \$160.00 </div>
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government. <input checked="" type="checkbox"/> No. <input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:			

Respectfully submitted,

SIGNATURE

George F. Lehnigk

DATE December 19, 2003

TYPED or PRINTED NAME George F. Lehnigk

REGISTRATION NO. 36,359

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P78786

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET
Additional Page

Docket Number		P78786	
INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle if any))	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Christoph ZACZEK		Heubach	GERMANY
Michael LILL		Aalen	GERMANY

Projection Objective for Immersion-Lithography

5 Die Erfindung betrifft ein Projektionsobjektiv zur Abbildung eines in einer Objektebene des Projektionsobjektivs angeordneten Musters in eine Bildebene des Projektionsobjektivs mit Hilfe eines Immersionsmediums, welches zwischen einem optischen Element des Projektionsobjektivs und der Bildebene angeordnet ist.

10

Photolithographische Projektionsobjektive werden seit mehreren Jahrzehnten zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und anderen fein strukturierten Bauteilen verwendet. Sie dienen dazu, Muster von Photomasken oder Strichplatten, die nachfolgend auch als Masken oder Reti-
15 kel bezeichnet werden, auf einen mit einer lichtempfindlichen Schicht beschichteten Gegenstand mit höchster Auflösung in verkleinerndem Maßstab zu projizieren.

20

Zur Erzeugung immer feinerer Strukturen in der Größenordnung von 100 nm oder darunter tragen vor allem drei parallel verlaufende Entwicklungen bei. Erstens wird versucht, die bildseitige numerische Apertur (NA) der Projektionsobjektive über die derzeit üblichen Werte hinaus

in den Bereich von $NA = 0,8$ oder darüber zu vergrößern. Zweitens werden immer kürzere Wellenlängen von Ultraviolettlicht verwendet, vorzugsweise Wellenlängen von weniger als 260 nm, beispielsweise 248 nm, 193 nm, 157 nm oder darunter. Schließlich werden noch andere
5 Maßnahmen zur Auflösungsvergrößerung genutzt, beispielsweise phasenschiebende Masken und/oder schräge Beleuchtung.

Es gibt auch schon Ansätze, die erzielbare Auflösung dadurch zu verbessern, dass in den Raum zwischen dem letzten optischen Element
10 des Projektionsobjektives und dem Substrat ein Immersionsmedium mit hohem Brechungsindex eingebracht wird. Diese Technik wird hier als Immersions-Lithografie bezeichnet. Die hierfür geeigneten Projektionsobjektive werden als Immersionsobjektive bezeichnet. Durch Einbringung des Immersionsmediums ergibt sich eine effektive Wellenlänge
15 $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_0/n_i$, wobei λ_0 die Vakuum-Arbeitswellenlänge und n_i der Brechungsindex des Immersionsmediums ist. Daraus ergeben sich eine Auflösung $R = k_1 (\lambda_{\text{eff}}/NA_0)$ und eine Schärfentiefe (depth of focus, DOF) $DOF = \pm k_2 (\lambda_{\text{eff}}/NA_0^2)$, wobei $NA_0 = \sin \Theta_0$, die „trockene“ numerische Apertur und Θ_0 der halbe Öffnungswinkel des Objektives ist. Die
20 empirischen Konstanten k_1 und k_2 sind prozessabhängig.

Die theoretischen Vorteile der Immersions-Lithografie liegen in der Verringerung der effektiven Arbeitswellenlänge und der damit verbesserten Auflösung. Dies kann bei unveränderter Vakuum-Wellenlänge
25 erreicht werden, so dass für die entsprechende Wellenlänge etablierte Techniken zur Lichterzeugung, zur Wahl von optischen Materialien, zur Beschichtungstechnik etc. weitgehend unverändert übernommen werden können. Die Verwendung von Immersionsmedien ist außerdem Voraussetzung für die Nutzung von Projektionsobjektiven mit höchsten
30 numerischen Aperturen im Bereich von $NA = 1$ oder darüber.

Für 193 nm zeichnet sich Reinstwasser mit $n_i \approx 1,437$ als geeignete Immersionsflüssigkeit ab.

In dem Artikel „Immersion Lithography at 157 nm“ von M. Switkes und
5 M. Rothschild, J. Vac. Sci. Technol. B 19(6), Nov./Dec. 2001, Seiten 1ff
werden Immersionsflüssigkeiten auf Basis von Perfluoropolyethern
(PFPE) vorgestellt, welche für 157 nm Arbeitswellenlänge ausreichend
transparent und mit einigen derzeit in der Mikrolithografie verwendeten
10 Photoresist-Materialien kompatibel sind. Eine getestete Immersions-
flüssigkeit hat bei 157 nm einen Brechungsindex $n_i = 1,37$. In der
Veröffentlichung ist auch ein mit Kalziumfluorid-Elementen und Silizium-
Spiegeln arbeitendes, linsenfreies, optisches System zur Immersions-
Interferenz-Lithografie dargestellt, welches bei einer numerischen
Apertur von $NA = 0,86$ die Abbildung von 60 nm-Stukturen und darunter
15 ermöglichen soll.

In den Patentanmeldungen WO 03/077036 und WO 03/077037 der
Anmelderin sind refraktive Projektionsobjektive für die Mikrolithografie
gezeigt, die aufgrund hoher bildseitiger numerischer Apertur für die
20 Immersions-Lithografie geeignet sind.

Die Verwendung flüssiger Immersionsmedien stellt nicht nur für das
optische Design von Projektionsobjektiven eine Herausforderung dar.
Auch an anderen Stellen sind Modifikationen bekannter Prozesse und
25 Einrichtungen erforderlich, um stabile Prozesse zu erzielen.

Die Patentschriften US 4,480,910 und US 5,610,683 (entsprechend
EP 0 605 103) beschreiben für die Immersions-Lithografie vorgesehene
Projektionsbelichtungsanlagen mit Einrichtungen zur Einbringung von
30 Immersionsfluid zwischen dem Projektionsobjektiv und dem Substrat.

- Die japanische Patentanmeldung JP 10-303114 A zeigt eine für die Immersions-Lithografie vorgesehene Projektionsbelichtungsanlage. Um Abbildungsprobleme aufgrund von Erwärmung der Immersionsflüssigkeit zu verringern, wird die Verwendung einer wässrigen Immersionsflüssigkeit vorgeschlagen, die nur einen geringen Temperaturkoeffizienten der Brechzahl hat. Dadurch sollen temperaturbedingte Brechzahlvariationen und dadurch verursachte Einbußen bei der Abbildungsqualität vermindert werden.
- 5
- 10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein für die Immersions-Lithografie geeignetes Projektionsobjektiv bereitzustellen, dessen Abbildungsqualität auch bei lang anhaltendem Berührungskontakt mit Immersionsflüssigkeit stabil ist.
- 15 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Projektionsobjektiv mit den Merkmalen von Anspruch 1. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird durch Bezugnahme zum Inhalt der Beschreibung gemacht.
- 20 Gemäß einer Formulierung der Erfindung wird ein Projektionsobjektiv zur Abbildung eines in einer Objektebene des Projektionsobjektivs angeordneten Musters in eine Bildebene des Projektionsobjektivs bereitgestellt, welches mit Hilfe eines Immersionsmediums arbeitet, das zwischen einem optischen Element des Projektionsobjektivs und der
- 25 Bildebene angeordnet ist. Das optische Element hat ein für die Arbeitswellenlänge des Projektionsobjektivs transparentes Substrat und ein an dem Substrat angebrachtes, für einen Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehene Schutzschichtsystem zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des optischen Elementes gegen durch das
- 30 Immersionsmedium bedingte Degradation.

Vorzugsweise ist das mit dem Schutzschichtsystem versehene optische Element das im Lichtweg letzte optische Element, auf das unmittelbar die Bildebene folgt.

- 5 Das Schutzschichtsystem ist so ausgelegt, dass sich gegenüber Projektionsobjektiven ohne ein solches Schutzschichtsystem eine substantielle Lebensdauerverlängerung des Projektionsobjektivs ergibt. Dies bedeutet insbesondere, dass die optischen Eigenschaften des optischen Elementes, das in Kontakt mit dem Immersionsmedium kommt, bzw. des
- 10 Projektionsobjektives als Ganzes substantiell länger innerhalb eines Spezifikationsbereiches bleiben als ohne das Schutzschichtsystem. Die Erfindung berücksichtigt, dass bei einem lang anhaltenden Kontakt zwischen einem gegebenenfalls aggressiven Immersionsmedium und dem Projektionsobjektiv die für die Abbildung entscheidenden optischen
- 15 Eigenschaften des Projektionsobjektivs beispielsweise dadurch verschlechtert werden, dass das Immersionsmedium das in Kontakt mit dem Immersionsmedium kommende optische Element, d.h. das Substrat und/oder eine an dem Substrat angebrachte Beschichtung, chemisch und/oder physikalisch angreift und somit zu einer Verschlechterung
- 20 seiner vom Design vorgegebenen optischen Eigenschaften führt. Dieser Effekt wird durch die Erfindung vermieden oder zumindest so deutlich verringert, dass die Lebensdauer des Projektionsobjektivs nicht durch immersionsbedingte Degradation der optischen Eigenschaften des in Kontakt mit dem Immersionsmedium kommenden optischen Elementes
- 25 begrenzt wird.

Da im Regelfall nur das im Lichtweg letzte optische Element mit dem Immersionsmedium in Kontakt kommt, wird im Folgenden das mit Immersionsmedium in Kontakt kommende optische Element auch als

30 „letztes optisches Element“ bezeichnet. Die Vorteile der Erfindung sind jedoch auch dann erzielbar, wenn es sich bei dem mit dem Immersionsmedium in Kontakt kommenden optischen Element um das im Lichtweg

erste Element oder um ein innerhalb des Projektionsobjektivs angeordnetes optisches Element handelt. Daher steht der Begriff „das letzte optische Element“ in manchen Fällen stellvertretend für ein optisches Element, das für einen Kontakt mit einem Immersionsmedium
5 vorgesehen ist.

Ein Schutzschichtsystem im Sinne dieser Anmeldung kann durch eine einzige Materiallage gebildet sein. Es kann sich z.B. um eine im wesentlichen planparallele Platte aus einem transparenten Vollmaterial
10 oder um eine in einem Dünnschichtverfahren erzeugte dünne Einzelschicht handeln. Ein Schutzschichtsystem kann auch mehrere übereinanderliegende Materiallagen umfassen und z.B. als dielektrisches Wechselschichtsystem oder als eine beschichtete Platte ausgebildet sein.

15

Bei einer Weiterbildung besteht das Substrat aus einem Fluoridkristallmaterial, insbesondere aus Calciumfluorid. Die Verwendung von Fluoridkristallmaterialien für das letzte optische Element ist bei Systemen für Arbeitswellenlängen von 157 nm oder darunter praktisch zwingend, da
20 andere optische Materialien, beispielsweise synthetisches Quarzglas, für diese Wellenlänge in der Regel nicht ausreichend transparent sind. Auch bei Systemen für höhere Wellenlängen, beispielsweise 193 nm, kann die Verwendung von Calciumfluorid für das letzte optische Element günstig sein, da dieses nahe der Bildebene angeordnete Element hohen
25 Strahlungsbelastungen ausgesetzt ist und Calciumfluorid, im Gegensatz zu synthetischem Quarzglas, eine geringere Neigung zu strahlungsinduzierten Dichteänderungen hat. Andererseits haben die Erfinder herausgefunden, dass Calciumfluorid gering wasserlöslich ist, so dass bei Verwendung von Wasser oder wässrigen Lösungen als Immersions-
30 flüssigkeit das Substratmaterial chemisch angegriffen würde. Dies kann durch die Erfindung vermieden werden. Bei anderen Ausführungsformen besteht das letzte optische Element aus synthetischem Quarzglas.

Die Erfindung ist unabhängig von der Form des letzten optischen Elementes nutzbar. Bei manchen Ausführungsformen ist das letzte optischen Element eine Plankonvexlinse mit einer sphärisch oder
5 asphärisch gekrümmten Eintrittsfläche und einer im wesentlichen ebenen Austrittsfläche, an der das Schutzschichtsystem angebracht ist. Bei anderen Ausführungsformen ist das letzte optische Element eine im wesentlichen planparallele Platte, die bei manchen Ausführungsformen auswechselbar ist. Die planparallele Platte kann beispielsweise an ein
10 vorletztes optisches Element angesprengt oder auf andere Weise optisch neutral mit diesem verbunden sein. Ein auswechselbares letztes optisches Element erleichtert Wartungsarbeiten besonders für den Fall, dass sich die optischen Eigenschaften des letzten optischen Elementes aufgrund der Verwendung eines Immersionsmediums im Laufe der Zeit
15 über ein tolerierbares Maß hinaus verschlechtern sollten.

In vielen Fällen kann es ausreichen, wenn das Schutzschichtsystem im wesentlichen nur an der bildseitigen Austrittsfläche des letzten optischen Elementes angebracht ist. Es gibt auch Ausführungsformen, bei denen
20 das Schutzschichtsystems an der bildseitigen Austrittsfläche des Substrates angebracht ist und sich durchgehend auch über angrenzende Seitenflächen des Substrates erstreckt. Gegebenenfalls kann das Schutzschichtsystem sich auch bis über die bildabgewandte Eintrittsfläche des Substrates erstrecken. Somit kann je nach Anforderung ein
25 „Rundumschutz“ für gefährdete Oberflächen des Substrates geschaffen werden, die ohne einen solchen Schutz gegebenenfalls durch kriechendes Immersionsmedium benetzt werden könnten.

Bei einer Weiterbildung umfasst das Schutzschichtsystem mindestens
30 eine für das Immersionsmedium im wesentlichen undurchlässige Sperrschicht. Die Sperrschicht kann aus mindestens einem gegen das Immersionsmedium im wesentlichen chemisch resistenten Sperrschicht-

material bestehen und im wesentlichen frei von Poren sein, die von einer substratabgewandten Außenseite der Sperrschicht zur substratzugewandten Seite der Sperrschicht durchgehen. Mit Hilfe einer Sperrschicht kann verhindert werden, dass Immersionsmedium in wesentlichem
5 Umfang bis zum Substrat vordringt. Die Sperrschicht kann allein oder in Kombination mit weiteren Materiallagen vorgesehen sein. Eine Sperrschicht kann als Einzelschicht oder als Mehrlagenschicht ausgebildet sein.

- 10 Das Schutzschichtsystem kann mindestens eine Sperrschicht mit mindestens einem Fluoridmaterial enthalten, das für die entsprechende Arbeitswellenlänge im wesentlichen transparent sowie für das Immersionsmedium im wesentlichen unlöslich ist. Insbesondere kann die Sperrschicht je nach Arbeitswellenlänge mindestens eines der folgenden
15 Materialien enthalten oder im wesentlichen aus einem solchen Material bestehen: Actiniumfluorid (AcF_3), Bismuthfluorid (Wismuthfluorid) (BiF_3), Erbiumfluorid (ErF_3), Europiumfluorid (EuF_3), Gadoliniumfluorid (GdF_3), Holmiumfluorid (HoF_3), Kalium-Magnesium-Fluorid (KMgF_3), Lanthanfluorid (LaF_3), Natrium-Yttrium-Fluorid (NaYF_4), Neodymfluorid (NdF_3),
20 Samariumfluorid (SmF_3), Terbiumfluorid (TbF_3), Titanfluorid (TiF_3), Thuliumfluorid (TmF_3), Vanadiumfluorid (VF_3), Ytterbiumfluorid (YbF_3), Yttriumfluorid (YF_3). Alle genannten Materialien sind bis hinunter zu 193 nm tauglich. Insbesondere die Seltenerdfluoride ErF_2 , GdF_3 , LaF_3 sowie KMgF_3 können auch bei 157 nm verwendet werden.

25

Es ist auch möglich, dass das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, die mindestens eines der folgenden Oxidmaterialien enthält oder im wesentlichen aus einem dieser Materialien besteht: Siliziumdioxid (SiO_2), Magnesium-Aluminium-Oxid
30 (MgAl_2O_4), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Wolframdioxid (WO_2), Wolframtrioxid (WO_3). Hier sind alle Materialien bei 193 nm tauglich, SiO_2 ist auch bei 157 nm verwendbar, wenn kleine Schichtdicken gewählt werden.

Bei einer Weiterbildung besteht die Sperrschicht im wesentlichen aus einem oxidischen Material hoher Packungsdichte. Die Packungsdichte sollte mehr als 95%, insbesondere mehr als 97%, vorzugsweise mehr als 98% der Dichte des Vollmaterials betragen. Brechzahlunterschiede zum Vollmaterial, bezogen auf die Brechzahl von isotropen Stoffen oder auf die mittlere Brechzahl von anisotropen Stoffen für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl, sollten kleiner als 5%, vorzugsweise kleiner als 3%, insbesondere kleiner als 2% sein.

10

Besonders günstig ist die Verwendung von Siliziumdioxid (SiO_2), da dieses Material bis hinunter zu 193 nm als absorptionsfreies niedrigbrechendes Material in Interferenzschichtsystemen verwendet werden kann und bei geeigneter Beschichtungstechnik weitgehend porenfrei aufgebracht werden kann. Besonders günstig ist es, wenn die Sperrschicht im wesentlichen aus ionengesputtertem Oxidmaterial, insbesondere Siliziumdioxid, besteht. Versuche haben gezeigt, dass bei einer ionengestützten Abscheidung von Siliziumdioxid oder anderen Oxidmaterialien die Packungsdichte des abgeschiedenen Materials deutlich erhöht werden kann, wodurch die Eignung als Sperrschicht gegen ein Immersionsmedium gefördert wird.

15

20

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Sperrschichtmaterial, insbesondere Siliziumdioxid, in einem PECVD-Verfahren aufzubringen.

25

Bei der plasmaunterstützten chemischen Dampfphasenabscheidung (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) werden die Bestandteile als Monomere gasförmig zugeführt und in eine Mikrowellenplasma chemisch aktiviert. Auf dem Substrat bildet sich bei geeigneten Prozessbedingungen eine kohlenwasserstofffreie, nur schwach absorbierende und im wesentlichen porenfreie Oxidschicht, z.B. eine Quarz-Schicht.

30

Bei einer Weiterbildung hat es sich als günstig herausgestellt, wenn die Sperrschicht eine optische Schichtdicke zwischen ca. $0,15 \lambda$ und $0,6 \lambda$, insbesondere zwischen ca. $0,2 \lambda$ und $0,3 \lambda$ oder zwischen ca. $0,4 \lambda$ und $0,6 \lambda$ hat, wobei λ die Arbeitswellenlänge des Projektionsobjektivs ist.

- 5 Dies ist insbesondere dann günstig, wenn für eine Brechzahldifferenz Δn zwischen Sperrschichtmaterial und Immersionsmedium gilt: $\Delta n \geq 0,04$. Solche Schichten können allein oder in Verbindung mit weiteren Schichten aus hochbrechendem oder niedrigbrechendem dielektrischen Material als Interferenzschichtsystem mit reflexmindernder Wirkung
10 eingesetzt werden. Beispielsweise kann die Sperrschicht selbst als Antireflexschicht ausgelegt sein. Hierzu kann ihre Schichtdicke im wesentlichen einem Viertel der Arbeitswellenlänge oder einen ungeradzahligen Vielfachen davon entsprechen. Die optische Schichtdicke der Sperrschicht kann auch derart an die optischen Eigenschaften eines an
15 die Sperrschicht angrenzenden einlagigen oder mehrlagigen Schichtsystems angepasst sein, dass sich in Verbindung mit dem Schichtsystem eine reflexmindernde Wirkung einstellt. Sperrschichten mit geometrischer Schichtdicke ≤ 15 nm sind auch möglich.

- 20 Bei manchen Ausführungsformen ist die Sperrschicht direkt auf eine austrittsseitige Oberfläche des Substrates aufgebracht. Es ist möglich, dass an einer dem Substrat abgewandten Oberfläche der Sperrschicht ein Antireflexschichtsystem aufgebracht ist. Alternativ oder zusätzlich ist es auch möglich, dass zwischen dem Substrat und der Sperrschicht ein
25 Antireflexschichtsystem angeordnet ist. Das Antireflexschichtsystem kann in beiden Fällen durch eine einzelne Schicht oder durch ein Mehrschichtsystem gebildet sein, das mehrere Einzelschichten mit abwechselnd hochbrechendem und niedrigbrechendem dielektrischen Material umfasst.

30

Die dielektrischen Materialien sollten so ausgewählt sein, dass sie bei der vorgesehenen Arbeitswellenlänge im wesentlichen absorptionsfrei

- sind. Jede der niedrigbrechenden Schichten kann in Abhängigkeit von der Arbeitswellenlänge eines der folgenden Materialien ausschließlich oder in Kombination mit anderen Materialien dieser Gruppe enthalten: Magnesiumfluorid (MgF_2), Aluminiumfluorid (AlF_3), Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$),
5 Kryolith (Na_3AlF_6), Siliziumdioxid (SiO_2). Jede der hochbrechenden Schichten kann eines der folgenden Materialien ausschließlich oder in Kombination mit anderen Materialien dieser Gruppe enthalten: Lanthanfluorid (LaF_3), Gadoliniumfluorid (GdF_3), Erbiumfluorid (ErF_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Hafniumoxid (HfO_2), Zirkondioxid (ZrO_2), Holmiumfluorid (HoF_3), Neodymfluorid (NdF_2), Samariumfluorid (SmF_3), Terbiumfluorid (TbF_3), Titanfluorid (TiF_3), Yttriumfluorid (YF_3), Ytterbiumfluorid (YbF_3), Magnesium-Aluminium-Oxid (MgAl_2O_4), Wolframtrioxid (WO_3)
10 und Wolframdioxid (WO_2).
- 15 Wenn ein Antireflexschichtsystem für einen Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehen ist, sollte auf eine möglichst geringe Abtragsrate im Betrieb geachtet werden. Aus den genannten Materialgruppen sind daher solche Materialien bevorzugt, bei denen die Abtragsrate gegen Reinstwasser kleiner als ca. $0,01 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Tag})$, insbesondere
20 kleiner als $0,005$ oder $0,002 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Tag})$ ist.

Bei einer Ausführungsform ist ein Magnesiumfluorid/Lanthanfluorid-Wechselschichtsystem vorgesehen.

- 25 Es hat sich herausgestellt, dass alternativ zu anorganischen Materialien auch andere Materialien mit hydrophober Wirkung zur Erzeugung von Sperrschichten verwendet werden können. Bei einer Weiterbildung umfasst das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht aus einem für das Immersionsmedium im wesentlichen wasserundurchlässigen
30 perfluorierten Fluorkohlenwasserstoff. Verwendbar sind beispielsweise perfluorierte Alkane und Siloxane. Geeignete Produkte werden beispielsweise von der Fa. Merck unter den Bezeichnungen WR1, WR2

oder WR3 oder WR4 vertrieben. Es hat sich herausgestellt, dass WR3 besonders in Verbindung mit fluoridischen Materialien günstig ist, während WR1 und WR2 besonders in Kombination mit oxidischen Materialien günstig sind.

5

Auch die Verwendung flüssiger oder schmierfähiger Materialien zur Bildung eines Schutzschichtsystems ist möglich. Bei Verwendung von Reinstwasser als Immersionsmedium können beispielsweise für die Vakuumtechnologie geeignete Öle oder Fette, wie das unter der
10 Bezeichnung Fomblin verfügbare Vakuumöl verwendet werden. Auch andere Fette auf Basis von Fluor-Polyethern (PFPE) sind möglich. Im Betrieb der Projektionsbelichtungsanlage kann das flüssige oder schmierfähige Schutzmedium gegebenenfalls sukzessive immer wieder auf die Austrittsfläche des Projektionsobjektivs und angrenzende Flä-
15 chen aufgebracht werden, um einen zuverlässigen Schutz gegen Angriff durch das Immersionsmedium zu bieten. Dabei ist darauf zu achten, dass das Schutzfilmmaterial das Immersionsmedium nicht kontaminiert. Im Fall von Wasser sollte das Schutzfilmmaterial daher keine oder nur verschwindend geringe Löslichkeit in Wasser haben.

20

Bei der Auslegung erfindungsgemäßer Schutzschichtsysteme sollten deren optische Eigenschaften an die optischen Eigenschaften des Immersionsmediums angepasst werden, insbesondere an dessen Brechzahl n_i . Die Bereitstellung von brechzahlangepassten Schutz-
25 schichtsystemen ist im Rahmen der Erfindung auf unterschiedliche Weise möglich.

Bei einer Ausführungsform ist das Schutzschichtsystem als Gradientenschicht mit einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Brech-
30 zahlverlauf senkrecht zur Schichtausdehnung ausgelegt. Vorzugsweise entspricht dabei eine Brechzahl in einem substratnahen Bereich im wesentlichen der Brechzahl des Substratmaterials und eine Brechzahl in

einem zum Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehenen Bereich im wesentlichen der Brechzahl des Immersionsmediums. Auf diese Weise kann zumindest näherungsweise eine ideale, reflexmindernde Wirkung erreicht werden.

5

Eine Schicht mit einem kontinuierlichen Gradienten kann beispielsweise durch gemeinsames Abscheiden von zwei oder mehr dielektrischen Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex durchgeführt werden, deren Verhältnis sich im Laufe der Abscheidung ändert. Es ist auch
10 möglich, zwei oder mehr unterschiedliche, dielektrische Material wechselweise abzuscheiden, um in kleinen Schritten einen Gradienten der mittleren Brechzahl zu erzeugen. Bei ausreichend geringen Schichtdicken kann ein nanoschichtstrukturiertes Mischmaterial erzeugt werden.

- 15 Bei der Auslegung eines geeigneten Schutzes für Projektionsobjektive gegen immersionsbedingte Degradation der optischen Eigenschaften ist zu berücksichtigen, dass manche Immersionsflüssigkeiten, insbesondere unter gleichzeitiger Bestrahlung mit harter Ultraviolettstrahlung, das in Kontakt mit der Immersionsflüssigkeit stehende Material chemisch/
20 physikalisch angreifen können. Ein solcher im wesentlichen durch Materialabtrag und/oder chemische Reaktionen bedingter Verschleiß kann die Lebensdauer des Projektionsobjektivs begrenzen und einen Austausch bzw. eine Reparatur notwendig machen. Bei manchen Ausführungsformen sind Massnahmen vorgesehen, die es ermöglichen,
25 solche mehr oder weniger unvermeidbaren Oberflächenschädigungen optisch unwirksam zu machen.

Hierzu ist bei einer Ausführungsform vorgesehen, dass das Schutzschichtsystem als brechzahloptimiertes Verschleißsystem ausgelegt ist.

- 30 Das Verschleißsystem kann hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften so optimiert sein, dass eine allmähliche Dickenabnahme und/oder eine allmähliche Änderung der optischen Eigenschaften im Grenzbereich

zum Immersionsmedium nicht zu einer substantiellen Änderung der optischen Eigenschaften des Schutzschichtsystems und damit des Projektionsobjektivs führen. Mit anderen Worten: die optische Wirkung des Schutzschichtsystems wird relativ unempfindlich gegenüber immersionsbedingte Eigenschaftsänderungen.

Gemäß einer Weiterbildung umfasst das Schutzschichtsystem eine zum Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehene Vollmaterial-Platte aus einem Plattenmaterial, dessen Brechzahl kleiner ist als die Brechzahl des Substrates, insbesondere von Kalziumfluorid. Vorzugsweise sollte die Brechzahl des Plattenmaterials in der Nähe der Brechzahl n_i des Immersionsmediums liegen. Als Plattenmaterial kommt beispielsweise Lithiumfluorid (LiF) mit $n \approx 1,443$ bei 193 nm in Betracht. Wird bei 193 nm Reinstwasser mit einer Brechzahl von $n_i \approx 1,437$ als Immersionsflüssigkeit verwendet, so ist die entscheidende Brechzahldifferenz Δn zum Plattenmaterial geringer als 0,01, wodurch eine fast ideale Brechzahlanpassung möglich ist. Die Vollmaterial-Platte kann auswechselbar sein (Wechselplatte).

Generell hat es sich bei Verwendung eines Immersionsmedium mit einer Brechzahl n_i als vorteilhaft herausgestellt, wenn das Schutzschichtsystem zumindest in einem an das Immersionsmedium angrenzenden Bereich eine effektive Brechzahl n_{ss} hat, so dass für eine Brechzahldifferenz $\Delta n = |n_i - n_{ss}|$ gilt: $\Delta n < 0,05$. Bevorzugt sind kleinere Brechzahldifferenzen gemäß $\Delta n < 0,01$, insbesondere gemäß $\Delta n < 0,005$. Die optischen Eigenschaften solcher Schutzschichtsysteme sind relativ unempfindlich gegen allmähliche Materialauflösung durch das Immersionsmedium, so dass die Schutzschichtsysteme als Verschleißschicht verwendbar sind.

Bei manchen Ausführungsformen ist zwischen dem Substrat und dem Verschleißsystem, insbesondere der Verschleißplatte, ein dielektrisches

Antireflexschichtsystem mit einer oder mehreren Einzelschichten angeordnet.

Es ist davon auszugehen, dass nicht für alle Immersionsmedien optisch transparente Materialien zur Verfügung stehen, um aus Vollmaterial ein brechzahlangepasstes Verschleißsystem mit ausreichend geringer Brechzahldifferenz zum Immersionsmedium und/oder ein reflexminderndes System bereitzustellen. Bei einer Weiterbildung besteht das Schutzschichtsystem zumindest in einem an das Immersionsmedium angrenzenden Bereich aus einem Mischmaterial mit mindestens einem niedrigbrechenden ersten Material und mindestens einem hochbrechenden zweiten Material. Vorzugsweise hat das erste Material eine Brechzahl $n_L < \sqrt{n_I \cdot n_S}$ und das zweite Material eine Brechzahl $n_H > \sqrt{n_I \cdot n_S}$, wobei n_I die Brechzahl des Immersionsmediums und n_S die Brechzahl des Substratmaterials ist und wobei ein Verhältnis des ersten und des zweiten Materials so gewählt ist, dass eine mittlere Brechzahl n_{MIX} des Mischmaterials vorliegt. Bei der Auswahl der Materialkombinationen ist darauf zu achten, dass die Mischungspartner im wesentlichen die gleiche Löslichkeit im Immersionsmedium haben, so dass es im Betrieb nicht zu einem selektiven Angriff des Immersionsmediums auf einen der Komponenten kommt. Auf diese Weise können allmählich Veränderungen der optischen Eigenschaften und/oder eine sich entwickelnde Porösität aufgrund bevorzugter Herauslösung eines Mischungspartners vermieden werden.

Für Verschleißsysteme kann die mittlere Brechzahl n_{MIX} so eingestellt werden, dass sie in der Nähe der Brechzahl n_I des Immersionsmediums liegt. Vorzugsweise gilt $\Delta n < 0,05$, insbesondere $\Delta n < 0,01$ oder $\Delta n < 0,005$, wobei $\Delta n = |n_I - n_{MIX}|$.

Soll ein im wesentlichen verschleißfreies Schutzschichtsystem mit optimierten reflexmindernden Eigenschaften bereitgestellt werden, so

kann es günstig sein, wenn $n_{\text{MIX}} \approx \sqrt{n_I \cdot n_S}$ eingestellt wird. Ein mittlerer Brechungsindex im Bereich des geometrischen Mittels der Brechzahlen der auf beiden Seiten angrenzenden Materialien stellt sicher, dass die reflektierten Amplituden an den Grenzflächen zwischen Substrat und Schutzschicht sowie zwischen Schutzschicht und Immersionsmedium im wesentlichen die gleiche Größe haben, so dass bei geeigneter Einstellung der relativen Phase reflektierter Teilstrahlen eine optimale destruktive Interferenz möglich wird. Vorzugsweise sollte mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllt sein: $n_{\text{MIX}} = \sqrt{n_I \cdot n_S} \pm 2\%$, insbesondere $\pm 1\%$ und/oder $|\sqrt{n_I \cdot n_S} - n_{\text{MIX}}| < 0,02$, insbesondere $< 0,01$. Dies ermöglicht optimal wirksame einlagige Antireflexschichten mit optischen Schichtdicken $l \cdot d_{\text{QWOT}}$, wobei d_{QWOT} die Schichtdicke einer Viertelwellenlängenschicht (Quarter Wave Layer) des Materials und l eine ungerade ganze Zahl ist.

Das Mischmaterial kann als nanostrukturiertes Mehrschichtmaterial aufgebaut sein oder als Material mit einer kontinuierlichen bzw. homogenen Mischung von zwei oder mehr Komponenten. Bei einer für 193 nm ausgelegten Ausführungsform werden Magnesiumfluorid (MgF_2) und Lantanfluorid (LaF_3) gemeinsam abgeschieden. Diese Kombination ist besonders resistent.

Alternativ zu einem Schichtsystem aus Mischmaterial kann auch eine Einzelschicht aus einem einzigen Material vorgesehen sein, beispielsweise eine Schicht aus Magnesiumfluorid (MgF_2), dessen Brechzahl bei 193 nm ca. $n \approx 1,44$ beträgt und damit gut zur Brechzahl $n = 1,443$ von Reinstwasser bei 193 nm passt.

Die Erfindung wurde bisher exemplarisch am Beispiel eines Projektionsobjektivs für die Mikrolithografie dargestellt, bei dem das Schutzschichtsystem z.B. am letzten optischen Element (in

Lichtlaufrichtung) angebracht sein kann. Dabei kann es sich um ein refraktives oder um ein katadioptrisches Projektionsobjektiv handeln.

Die Erfindung ist jedoch nicht auf derartige optische Abbildungssysteme
5 und auch nicht auf optische Abbildungssysteme allgemein beschränkt, sondern kann auch bei anderen optischen Systemen genutzt werden, sofern dort optische Elemente zum Einsatz kommen, die in Kontakt mit einem Immersionsmedium kommen können. Bei dem optischen System kann es sich beispielsweise um eine Vorrichtung zur optischen
10 Vermessung eines anderen optischen Systems handeln, wobei innerhalb des optischen Systems zur Vermessung oder zwischen diesem System und dem zu vermessenden optischen System mindestens ein mit einem Immersionsmedium ausfüllbarer Raum existiert.

15

Die Erfindung betrifft auch ein optisches Element, an dem ein für einen Kontakt mit einem Immersionsmedium vorgesehenes Schutzschichtsystem zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des optischen Elementes gegen durch das Immersionsmedium bedingte
20 Degradation angebracht ist. Solche immersionsresistenten optischen Elemente können anstelle herkömmlicher optischer Elemente in herkömmlichen Systemen dort eingebaut werden, wo ein Kontakt zwischen einem optischen Element und Immersionsmedium vorgesehen ist.

25

Die vorstehenden und weitere Merkmale gehen außer aus den Ansprüchen auch aus der Beschreibung und aus den Zeichnungen hervor, wobei die einzelnen Merkmale jeweils für sich alleine oder zu mehreren in Form von Unterkombinationen bei einer Ausführungsform der Erfindung und auf anderen Gebieten verwirklicht sein und vorteilhafte sowie
30 für sich schutzfähige Ausführungsformen darstellen können.

- Fig. 1 zeigt schematisch eine Projektionsbelichtungsanlage für die Immersions-Lithografie gemäß einer Ausführungsform der Erfindung;
- 5 Fig. 2 zeigt schematisch ein letztes optisches Element in Form einer Plankonvexlinse, bei der auf der Austrittsseite und an benachbarten Randbereichen eine einlagige Schutzschicht aufgebracht ist;
- 10 Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform mit einem plattenförmigen letzten Element, bei dem eine zweilagige Schutzschicht angebracht ist;
- Fig. 4 zeigt eine Ausführungsform mit einer Plankonvexlinse, an deren Austrittsfläche eine Sperrschicht und eine außenliegende Mehr-
15 lagen-Antireflexbeschichtung angebracht ist;
- Fig. 5 zeigt eine Ausführungsform mit einer Plankonvexlinse, die von einer Sperrschicht vollständig umschlossen ist;
- 20 Fig. 6 zeigt ein Diagramm, das die Abhängigkeit des Reflexionsgrades R in Abhängigkeit vom Inzidenzwinkel I für die Systeme in Fig. 4 (Kurve IV) und Fig. 5 (Kurve V) zeigt;
- Fig. 7 zeigt eine Ausführungsform eines letzten optischen Elementes
25 mit einer brechzahl-angepassten Verschleißschicht aus Mischmaterial;
- Fig. 8 zeigt Ausführungsbeispiele für auswechselbare Schutzschichtsysteme, wobei in Fig. 8 (a) eine an eine Plankonvexlinse angesprengte Schutzplatte und in Fig. 8 (b) eine gesondert
30 gefasste, auswechselbare Schutzplatte schematisch gezeigt ist;

Fig. 9 zeigt in einem schematischen Diagramm den Brechzahlverlauf der Brechzahl n in Abhängigkeit von der Schichtdicke d in einer Mehrlagen-Gradientenschicht;

5 Fig. 10 ist ein Diagramm, das die Abhängigkeit des Reflexionsgrades R vom Inzidenzwinkel I zeigt, wobei Kurve X den Reflexionsverlauf eines unbeschichteten Kalziumfluoridsubstrats und Kurve IX den Reflexionsverlauf mit Antireflex-Gradientenschicht bei Messung in Wasser mit einem von der Seite des Wassers
10 kommenden Licht zeigt;

Fig. 11 zeigt eine erste Ausführungsform, bei der zwei Schichten mit Immersionsmedium verwendet werden (Doppelimmersion); und

15 Fig. 12 zeigt eine zweite Ausführungsform, bei der zwei Schichten mit Immersionsmedium verwendet werden (Doppelimmersion).

In Fig. 1 ist schematisch eine mikrolithographische Projektionsbelichtungsanlage in Form eines Wafer-Steppers 1 gezeigt, der zur Herstellung von hochintegrierten Halbleiterbauelementen mittels Immersions-
20 Lithografie vorgesehen ist. Die Projektionsbelichtungsanlage 1 umfasst als Lichtquelle einen Excimer-Laser 2 mit einer Arbeitswellenlänge von 193 nm, wobei auch andere Arbeitswellenlängen, beispielsweise 157 nm oder 248 nm möglich sind. Ein nachgeschaltetes Beleuchtungssystem 3
25 erzeugt in seiner Austrittsebene 4 ein großes, scharf begrenztes, sehr homogen beleuchtetes und an die Telezentriererfordernisse des nachgeschalteten Projektionsobjektivs 5 angepasstes Beleuchtungsfeld. Das Beleuchtungssystem 3 hat Einrichtungen zur Auswahl des Beleuchtungsmodus und ist im Beispiel zwischen konventioneller Beleuchtung
30 mit variablem Kohärenzgrad, Ringfeldbeleuchtung und Dipol- oder Quadrupolbeleuchtung umschaltbar.

Hinter dem Beleuchtungssystem ist eine Einrichtung (Reticle-Stage) zum Halten und Manipulieren einer Maske 6 so angeordnet, dass diese in der Objektebene 4 des Projektionsobjektivs 5 liegt und in dieser Ebene zum Scanbetrieb in einer Abfahrriichtung 7 bewegbar ist.

5

Hinter der auch als Maskenebene bezeichneten Ebene 4 folgt das Reduktionsobjektiv 5, das ein Bild der Maske mit reduziertem Massstab von 4:1 auf einen mit einer Photoresistschicht belegten Wafer 10 abbildet. Andere Reduktionsmassstäbe, z.B. 5:1 oder 10:1 oder 100:1
10 oder darunter, sind ebenfalls möglich. Der als lichtempfindliches Substrat dienende Wafer 10 ist so angeordnet, dass die ebene Substratoberfläche 11 mit der Photoresistschicht im wesentlichen mit der Bildebene 12 des Projektionsobjektivs 5 zusammenfällt. Der Wafer wird durch eine Einrichtung 8 gehalten, die einen Scannerantrieb umfasst,
15 um den Wafer synchron mit der Maske 6 parallel zu dieser zu bewegen. Die Einrichtung 8 umfasst auch Manipulatoren, um den Wafer sowohl in z-Richtung parallel zur optischen Achse 13 des Projektionsobjektivs, als auch in x- und y-Richtung senkrecht zu dieser Achse zu verfahren. Eine Kippeinrichtung mit mindestens einer senkrecht zur optischen Achse 13
20 verlaufenden Kippachse ist integriert.

Die zum Halten des Wafers 10 vorgesehene Einrichtung 8 (Wafer-Stage) ist für die Verwendung bei der Immersions-Lithografie konstruiert. Sie umfasst eine von einem Scannerantrieb bewegbare Aufnahme-
25 einrichtung 15, deren Boden eine flache Ausnehmung zur Aufnahme des Wafers 10 aufweist. Durch einen umlaufenden Rand 16 wird eine flache, nach oben offene, flüssigkeitsdichte Aufnahme für ein flüssiges Immersionsmedium 20 gebildet, das durch nicht gezeigte Einrichtungen in die Aufnahme eingeleitet und aus dieser abgeleitet werden kann. Die
30 Höhe des Rands ist so bemessen, dass das eingefüllte Immersionsmedium die Oberfläche 11 des Wafers 10 vollständig bedecken und der austrittsseitige Endbereich des Projektionsobjektivs 5 bei richtig einge-

stelltem Arbeitsabstand zwischen Objektivaustritt und Waferoberfläche in die Immersionsflüssigkeit eintauchen kann.

Das Projektionsobjektiv 5 hat eine bildseitige numerische Apertur NA von wenigstens $NA = 0,80$, bevorzugt aber von mehr als $0,98$ und ist damit an die Verwendung von hochbrechenden Immersionsfluiden besonders angepasst. Geeignete refraktive Projektionsobjektive sind beispielsweise in den Patentanmeldungen WO 03/077036 und WO 03/077037 der Anmelderin offenbart, deren Offenbarungsgehalt durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht wird.

Das Projektionsobjektiv 5 hat als letztes, der Bildebene 12 nächstes optisches Element eine Plankonvexlinse 25, deren ebene Austrittsfläche 26 die letzte optische Fläche des Projektionsobjektivs 5 ist. Die Austrittsseite des letzten optischen Elementes ist im Betrieb der Projektionsbelichtungsanlage vollständig in die Immersionsflüssigkeit 20 eingetaucht und wird von dieser benetzt. Im Beispielsfall wird als Immersionsflüssigkeit Reinstwasser mit einem Brechungsindex $n_i \approx 1,437$ (193 nm) verwendet.

Eine Besonderheit des Projektionsobjektivs 5 besteht darin, dass die ebene Austrittsfläche 26 der aus Kalziumfluorid gefertigten Plankonvexlinse 25 ein Schutzschichtsystem 30 zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des letzten optischen Elementes gegen immersionsbedingte Degradation hat. Mit Hilfe der Schutzschicht 30 kann verhindert werden, dass das geringfügige wasserlösliche Substratmaterial Kalziumfluorid durch die Immersionsflüssigkeit angegriffen und allmählich aufgelöst wird. Das Schutzschichtsystem 30 ist darüber hinaus durch geeignete Wahl von Schichtmaterial und Schichtdicke so optimiert, dass es als Antireflexbeschichtung für die Grenzfläche zwischen der Optik und der Immersionsflüssigkeit wirkt. Dabei ist die Schutzschichtdicke

bezüglich Auflösungsverhalten und der durch die Auflösung induzierten Abbildungsfehler optimiert.

- Das Schutzschichtsystem 30 ist als dielektrische Einzelschicht ausgelegt. Eine solche Einzelschicht wirkt dann als Antireflexschicht, wenn ihre Brechzahl n_{SS} zwischen der Brechzahl n_S des Substrates der Brechzahl n_I des Immersionsmediums liegt. Wird als Brechzahl n_{SS} für die Einzelschicht das geometrische Mittel der Brechzahlen der Immersionsflüssigkeit und des Substratmaterials genommen ($n_{SS} = \sqrt{n_I \cdot n_S}$), so wird die Antireflexwirkung der Einzelschicht bei Lichteinfall mit Inzidenzwinkel I_0 und gegebener Arbeitswellenlänge λ optimal, wenn für die Einzelschichtdicke gilt: $d_{L4} = l \cdot \frac{\lambda}{4 \cdot n_{SS} \cdot \cos(I)}$, wobei l ungerade ist.
- Hierbei ist l der gebrochene Winkel und der Zusammenhang zwischen dem gebrochenen Winkel l und dem Inzidenzwinkel I_0 ist gegeben durch das Snellius-Gesetz: $n_S \cdot \sin I_0 = n_{SS} \cdot \sin l$. Günstig sind somit Einzelschichten, deren optische Schichtdicke einem Viertel der Wellenlänge ($\lambda/4$) oder einem ungeradzahligen Vielfachen davon entspricht. Im Beispielsystem (Kalziumfluorid-Wasser bei 193 nm bei $l = 0^\circ$) mit $n_{H_2O} = 1,437$ und $n_{CaF_2} = 1,502$ ist dies möglich, wenn das Material der Einzelschicht eine Brechzahl $n_{SS} = \sqrt{n_{H_2O} \cdot n_{CaF_2}} = 1,469$ hat und für die geometrische Schichtdicke gilt: $d_{L4} = l \cdot 32,8$ nm, wobei $l = 1, 3, 5, \dots$. Bei anderen Ausführungsformen, bei denen das Substrat für das letzte optische Element aus synthetischem Quarzglas ($n_{SiO_2} = 1,552$) besteht, hat das Material der Einzelschicht eine optimierte Brechzahl $n_{SS} = \sqrt{n_{H_2O} \cdot n_{SiO_2}} = 1,493$ und die geometrische Schichtdicke der Einzelschicht beträgt $d_{L4} = l \cdot 32,3$ nm ($l = 0^\circ$).

Aufgrund der relativ geringen Brechzahldifferenzen zwischen Immersionsmedium und Schutzschicht bzw. zwischen Schutzschicht und Substrat haben solche Einzelschichten auch bei hohen Inzidenzwinkeln,

wie sie typischerweise bei Projektionsobjektiven mit hohen numerischen Aperturen auftreten, gute reflexionsmindernde Wirkung. Abweichend von der obigen Beispielrechnung sollte die Dicke der Einzelschicht in diesen Fällen für hohe Inzidenzwinkel optimiert sein.

5

Für die Einzelschicht wird vorzugsweise ein Einstoffsystem aus einem Material verwendet, dessen Brechzahl zwischen n_I und n_S liegt. Bei einem Einstoffsystem ist unter anderem vorteilhaft, dass sich keine Inhomogenitäten aufgrund materialbedingter, ungleicher Abtragung

10

Für die Fälle, in denen die bei den gegebenen Bedingungen verfügbaren dielektrischen Materialien Brechzahlen haben, die außerhalb eines gewünschten Brechzahlbereiches liegen, können Materialmischungen bzw. Mischmaterialien mit zwei oder mehr Komponenten verwendet werden, die eine effektive Brechzahl n_{MIX} im gewünschten Bereich haben. Dabei sollte mindestens ein niedrigbrechendes Material mit einer Brechzahl $n_L < \sqrt{n_I \cdot n_S}$ und mindestens ein hochbrechendes Material mit einer Brechzahl $n_H > \sqrt{n_I \cdot n_S}$ in einem geeigneten Mischungsverhältnis

15

20

verwendet werden. Für die hier betrachteten Immersionssysteme sind dies beispielsweise für die niedrigbrechenden Materialien Aluminiumfluorid, Chiolit, Kryolith, Magnesiumfluorid, Natriumfluorid, Lithiumfluorid oder Gemische dieser Materialien und für die hochbrechenden Materialien Lanthanfluorid, Erbiumfluorid, Gadoliniumfluorid, Neodymfluorid, Bleifluorid, Siliziumdioxid, Kalziumfluorid, Aluminiumoxid, Thoriumfluorid sowie Gemische dieser Materialien. Werden Materialien vergleichbarer Löslichkeit im Immersionsmedium gewählt, so können materialbedingte Inhomogenitäten bei der Abtragung und gegebenenfalls eine sich dadurch entwickelnde Porösität weitgehend verhindert werden.

25

30

Mischsysteme aus Magnesiumfluorid und Lanthanfluorid können aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Materialien insbesondere in

Reinstwasser, vorteilhaft sein, da ein solches Schichtsystem lange den optimalen Dickenbedingungen genügen kann.

- Bei der Festlegung der anfänglichen geometrischen Schichtdicke der reflexionsmindernden Schutzschicht 30 sollte berücksichtigt werden, dass die Schutzschichtdicke durch Angriff des Immersionsmediums über die Lebenszeit des Projektionsobjektivs abnehmen kann. Die anfängliche Schutzschichtdicke sollte so gewählt werden, dass nach einer erwarteten Lebenszeit des Projektionsobjektivs bei gegebener Abtragsrate noch eine ausreichend dicke Rest-Schutzschicht bleibt. Bei der Auslegung können beispielsweise Endschichtdicken so angesetzt werden, dass sie für 0° Inzidenzwinkel mindestens noch eine geometrische Schichtdicke von $\lambda/4$ oder $\lambda/8$ und/oder eine geometrische Schichtdicke von mindestens 15 nm haben. Sofern das Immersionsmedium während der Belichtungsprozesse oder zwischen Belichtungsprozessen strömend am letzten optischen Element vorbeigeführt wird, ist darauf zu achten, dass die Strömung nicht zu einer inhomogenen Abtragung der Schutzschicht führt, sondern dass eine im wesentlichen isotrope Abtragung gewährleistet ist. Die anfänglichen geometrischen Schichtdicken können je nach System im Mikrometerbereich liegen, beispielsweise bei mehr als 10 μm oder mehr als 5 μm oder mehr als 2 μm . Dabei kann die maximale Schichtdicke durch die Erzeugung von Schichtspannungen limitiert sein.
- Anhand der Figuren 2 bis 5 werden weitere Ausführungsbeispiele erläutert, bei denen das Schichtsystem als Sperrschicht wirkt. Bei der Ausführungsform gemäß Fig. 2 ist das letzte optische Element 50 eine Plankonvexlinse mit sphärischer Eintrittsfläche 51, ebener Austrittsfläche 52 und einem an die Austrittsfläche angrenzenden zylindrischen Rand 53, an dem die Fassung 54 der Linse angreift. Das Schutzschichtsystem 60 besteht aus einer einzelnen Schicht aus im wesentlichen porenfreiem Siliziumdioxid, das durch plasmaunterstützte chemische

Dampfphasenabscheidung (PECVD) auf dem transparenten Substrat 55 abgeschieden wurde. Dieses Beschichtungsverfahren, bei dem die Schichtbestandteile als Monomere gasförmig zugeführt und in einem Mikrowellenplasma chemisch aktiviert werden, ermöglicht es, auf dem Substrat eine kohlenwasserstofffreie, nur schwach absorbierende und im wesentlichen porenfreie Quarz-Schicht 60 zu erzeugen, die nicht nur die ebene Austrittsseite 52 vollständig abdeckt, sondern auch über den zylindrischen Randbereich 53 hinweg reicht. Dadurch ist das Substrat auch gegen Immersionsflüssigkeit geschützt, welche durch Kapillarkräfte gefördert zwischen der Fassung 54 und dem letzten optischen Element eindringen könnte. Das Beschichtungsverfahren ermöglicht auch einen „Rundumschutz“ des letzten optischen Elementes, wobei nicht nur die Austrittsseite, sondern auch die Ränder und die Eintrittsseite des optischen Substrates mit einer als Sperrschicht wirkenden Beschichtung belegt werden können (vgl. Fig. 5). Auch andere Beschichtungsverfahren, beispielsweise Verfahren mit physikalischer Dampfphasenabscheidung (PVD) können zur Erzeugung solcher Rundum-Beschichtungen genutzt werden. Gegebenenfalls kann durch Unterstützung mit Ionenbestrahlung (IAD) die Packungsdichte des Schichtmaterials erhöht und damit die Porösität vermindert werden. Auch Sputterverfahren wie das Ion Beam Sputtering (IBS) oder das Magnetronsputtern mit einem im Vergleich zum IBS weniger gerichteten bzw. konzentrierten Ionenstrom sind zur Erzeugung von Schutzschichtsystemen hoher Packungsdichte und geringer Porösität nutzbar.

25

Bei einer Verfahrensvariante zur Erzeugung einer dichten Sperrschicht wird das Schutzschichtsystem mehrlagig mit mindestens zwei Teilbeschichtungen aufgebaut. Fig. 3 zeigt hierzu beispielhaft ein aus zwei Einzelschichten aufgebautes Schutzschichtsystem 80, das an einem letzten optischen Element in Form einer planparallelen Platte 70 angebracht ist. Wird nach Aufbringen der substratnächsten ersten Schicht 81 und vor Aufbringen der darauffolgenden Außenschicht 82 die Oberfläche

30

der Beschichtung gereinigt, so können Poren, die von der Aussenseite bis zum Substrat durchgehen, weitgehend vermieden werden. Dadurch ist es möglich, ein flüssigkeitsdichtes Schutzschichtsystem bereitzustellen, auch wenn die Einzelschichten 81, 82 jeweils für sich eine für
5 einen vollständigen Schutz nicht ausreichende Porösität haben sollten.

Die Figuren 4 und 5 zeigen Varianten von Schutzschichtsystemen, bei denen die Sperrwirkung gegen eindringende Immersionsflüssigkeit jeweils durch eine Einzelschicht aus Siliziumdioxid bereitgestellt wird,
10 das in einem PECVD-Verfahren aufgebracht wurde. Bei dem letzten optischen Element 90 in Fig. 4 ist an dessen Austrittsseite ein mehrlagiges Schutzschichtsystem 100 mit Sperrwirkung angebracht. Dieses umfasst eine direkt auf das transparente Substrat aufgebrachte PECVD-SiO₂-Schicht 101, deren Dicke je nach Ausführungsform beispielsweise
15 zwischen ca. 0,1 λ und ca. 0,6 λ liegen kann. Auf die Außenseite der Sperrschicht 101 ist ein Wechselschichtsystem 102 aus abwechselnd hochbrechendem und niedrigbrechendem dielektrischen Material aufgebracht. Das hochbrechende Material besteht im Beispielsfall im wesentlichen aus Lanthanfluorid, während als niedrigbrechendes Material
20 Magnesiumfluorid verwendet wird. Die Schichtdicke der SiO₂-Sperrschicht 101 und der Einzelschichten des Wechselschichtsystems 102 sind derart aneinander angepasst, dass das gesamte Schutzschichtsystem 100 als Antireflexbeschichtung dient.

25 Ein Beispielsystem ist in Tabelle 1 angegeben, die entsprechende Abhängigkeit des Reflexionsgrades R vom Inzidenzwinkel I gegenüber Wasser ($n \approx 1,437$) bei einer numerischen Apertur $NA = 1,25$ (entsprechend $I = 60^\circ$) ist in Fig. 6 mit Kurve IV gezeigt. Der Reflexionsgrad liegt im gesamten Inzidenzwinkelbereich bis $I = 60^\circ$ unterhalb von 0,5%. In
30 Tabelle 1 sind die optischen Schichtdicken der Einzelschichten in Bruchteilen der optischen Schichtdicke d_{QWOT} einer $\lambda/4$ -Schicht des entsprechenden Materials angegeben.

Tab II 1

Schicht	Material	d_{QWOT}
Substrat	CaF_2	
1	SiO_2 (PECVD)	1,000
2	MgF_2	0,627
3	LaF_3	0,244
4	MgF_2	1,739

Eine solche Beschichtung kann wie folgt hergestellt werden: Zunächst erfolgt eine Reinigung der zu beschichtenden Austrittsseite des Substrates 91. Dann wird die Sperrschicht 101 porenfrei mittels PECVD aufgebracht. Gegebenenfalls kann eine optische Messung der SiO_2 -Schichtdicke und einer Anpassung der Dicke der ersten Schicht an das nachfolgende Antireflex-Design durchgeführt werden. Optional kann nach der Beschichtung eine Reinigung durchgeführt werden. Die Erzeugung der Wechschelschicht 102 wird abgestimmt auf das System Kalziumfluorid/PECVD- SiO_2 -Schicht bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Ein Vorteil dieser Verfahrensführung besteht darin, dass die Auslegung des Wechschelschichtsystems 102 einfach auf das darunter liegende System Kalziumfluorid/PECVD- SiO_2 abgestimmt werden kann. Auf diese Weise ist eine stark reflexmindernde Wirkung auch dann erzeugbar, wenn die Dickenreproduzierbarkeit der PECVD-Schicht nicht optimal ist. Die Designanpassung kann gegebenenfalls nach Messung der Ist-Dicke der PECVD-Schicht erfolgen.

Mit einer anderen Verfahrensführung kann ein in Fig. 5 exemplarisch gezeigtes, gegen Immersionsflüssigkeit geschütztes und voll entspiegeltes letztes optisches Element erzeugt werden. Hier wurde nach Reinigung des als Plankonvexlinse geformten Substrats 111 auf dessen ebene Austrittsseite zunächst ein mehrlagiges Wechschelschichtsystem

122 aufgedampft, jedoch ohne letzte Schichtlage zur Außenfläche. Im Anschluss wurde im PECVD-Verfahren eine das gesamte Element und das Wechselschichtsystem umschließende, im wesentlichen porenfreie PECVD-SiO₂-Schicht 121 mit einer optischen Schichtdicke von näherungsweise $\lambda/4$ aufgebracht, die als flüssigkeitsdichte Sperrschicht wirkt. Die optische Schichtdicke ist dabei an das Wechselschichtsystem 122 so angepasst, dass sich insgesamt eine reflexmindernde Wirkung ergibt (vgl. Kurve V in Fig. 6). Die sphärische Eintrittsseite wurde anschließend mit einer Einzelschicht 123 entspiegelt. Ein Vorteil dieser Verfahrensführung besteht darin, dass auf der Außenseite des Substrates 111 unter der schützenden, porenfreien PECVD-SiO₂-Schicht auch wasserlösliche oder hygroskopische Substanzen für das Wechselschichtsystem 122 verwendet werden können. Ein Beispielsystem, welches im Inzidenzwinkelbereich zwischen 0° und 60° ein Reflexionsgrad $R \leq 0,2\%$ hat, ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Schicht	Material	d_{qwor}
Substrat	CaF ₂	
1	LaF ₃	0,302
2	MgF ₂	0,279
3	LaF ₃	2,1401
4	SiO ₂ (PECVD)	1,000

Anhand der in Fig. 7 schematisch gezeigten Ausführungsform wird eine anderen Möglichkeit beschrieben, ein letztes optisches Element 200 eines Immersionsobjektives mit Hilfe eines Schutzschichtsystems gegen Degradation seiner optischen Eigenschaften aufgrund des Kontaktes mit einem Immersionsmedium zu schützen. Das Schutzschichtsystem 210, welches an der ebenen Austrittsseite 201 eines Kalziumfluorid-Substra-

tes 202 angebracht ist, ist als optisch neutrale Verschleißschicht bzw. Opferschicht ausgelegt, die es ermöglicht, die mehr oder minder unvermeidbaren Oberflächenschädigungen durch Angriff des Immersionsmediums 220 optisch unwirksam zu machen. Dies wird bei der

5 Ausführungsform dadurch erreicht, dass die Schutzschicht 210 aus einem Material besteht, dessen Brechungsindex n_{MIX} im wesentlichen dem Brechungsindex n_i des Immersionsmediums entspricht. In einem solchen Fall wird der Raum zwischen der Austrittsseite 201 des Substrates und der Oberfläche 230 des Wafers mit Medien gleicher

10 Brechzahl gefüllt. Für die optische Wirkung spielt es daher keine Rolle, an welcher Stelle sich die Fest-Flüssig-Grenzfläche 211 zwischen der Austrittsseite der Schutzschicht 210 und dem Immersionsmedium befindet und welche Oberflächenform diese Grenzfläche hat. Daher kann eine allmähliche Auflösung des Schutzschichtmaterials unter der

15 Einwirkung des Immersionsmediums die optischen Eigenschaften des Systems nicht beeinträchtigen.

Im Beispielsfall wird als Immersionsflüssigkeit 220 Wasser verwendet, welches bei 193 nm Arbeitswellenlänge eine Brechzahl $n_i \approx 1,437$ hat.

20 Das Material der Schutzschicht 210 ist ein Mischmaterial, bei dem niedrigbrechendes Magnesiumfluorid und hochbrechendes Lantanfluorid in einem derartigen Mischungsverhältnis vorliegen, das eine mittlere Brechzahl $n_{\text{MIX}} \approx 1,437$ entsteht. Die Mischungsschicht 210 ist durch gleichzeitiges Verdampfen von Magnesiumfluorid und Lantanfluorid als

25 im wesentlichen homogene Mischschicht erzeugt worden. Bei anderen Ausführungsformen wurden die Materialien wechselweise so aufgedampft, dass ein schichtstrukturiertes Mischmaterial entsteht, wobei die Einzelschichten jeweils nur wenige nm dick sind, so dass das transmittierte Licht 240 nur eine mittlere Brechzahl „sieht“.

30

Um der Verschleißschicht 210 eine möglichst lange Lebensdauer zu verleihen, wurde das Schichtmaterial im Beispielsfall mit Ionenunter-

stützung (Ion-Assisted-Deposition, IAD) aufgebracht, wodurch eine hohe Packungsdichte und geringe Porösität erzeugt wird. Bei der Berechnung des Mischungsverhältnisses der zwei oder mehr Komponenten des Mischsystems sollte eine eventuelle Restporösität der Schicht berücksichtigt werden, die sich im Betrieb allmählich mit Immersionsflüssigkeit voll saugt, welche in den Poren mit seiner Brechzahl n_i zur mittleren Brechzahl der Schicht beiträgt.

Bei einer alternativen Ausführungsform wird als Verschleißschicht reines Magnesiumfluorid (Brechzahl $n \approx 1,44$ bei 193 nm) aufgedampft. Auch hierdurch ist eine in vielen Fällen ausreichende Anpassung der Brechzahlen von Verschleißschicht und Immersionsmedium möglich. Über eine Steuerung der Kompaktheit der MgF_2 -Schicht kann deren Brechzahl gesteuert und der Brechzahl von Reinstwasser bei 193 nm angepasst werden. Dies ist eine Alternative zu einer Zweistoffbedampfung.

Bei Bedarf kann zusätzlich eine reflexmindernde Entspiegelungsschicht 260 zwischen das Substrat 202 des letztes optisches Elementes und die Verschleißschicht 210 eingefügt werden (linke Teilfigur von Fig. 7).

In Fig. 8 (a) ist das austrittsseitige Ende einer anderen Ausführungsform eines Immersionsobjektivs gezeigt, bei dem das letzte optische Element 300 eine Plankonvexlinse ist. Diese wird durch ein Schutzschichtsystem 310 in Form einer Vollmaterial-Platte aus Lithiumfluorid (LiF) gegen Angriff durch die Immersionsflüssigkeit geschützt. Die index-angepasste, planparallele Platte 310 ist an die ebene Austrittsseite 302 des Kalziumfluoridsubstrats 301 angesprengt, wodurch eine optisch neutrale, lösbare Verbindung entsteht. Dementsprechend kann die Platte 310 bei Bedarf ausgewechselt werden (gestrichelt gezeichnete, abgelöste Platte).

Das Plattenmaterial Lithiumfluorid hat bei 193 nm Arbeitswellenlänge eine Brechzahl von ca. $n = 1,443$, so dass zur Brechzahl n_i des als Immersionsflüssigkeit verwendeten Wassers ($n_i \approx 1,437$) nur ein Brechzahlunterschied von ca. $\Delta n = 0,006$ besteht. Die Platte 310 kann
5 als Verschleißsystem dienen, da es wegen des geringen Brechzahlunterschiedes zur Immersionsflüssigkeit für die optischen Eigenschaften des Systems praktisch unwesentlich ist, wenn sich das Material bei längerem Kontakt zur Immersionsflüssigkeit langsam auflöst (vgl. Erläuterungen zu Fig. 7). Sollte es erforderlich sein, eine Verschleißplatte
10 nach längerem Gebrauch auszuwechseln, ist dies aufgrund der lösbaren Verbindung zum Substrat 310 mit geringem Aufwand möglich, ohne in den Objektivaufbau eingreifen zu müssen.

Bei der Ausführungsform in Fig. 8 (b) ist ein plattenförmiges, auswechselbares Verschleißelement 320 vorgesehen, das eine gesonderte
15 Fassung 321 besitzt, um ein leichtes Auswechseln zu ermöglichen. Das durch die Platte 320 gebildete Schutzschichtsystem ist mit Abstand zum letzten brechenden optischen Element (Plankonvexlinse 322) angebracht.

Bei Verwendung von nicht-wässrigen Immersionsfluiden mit einer der Brechzahl von Wasser vergleichbaren, aber tieferen Brechzahl kommt
20 als alternatives Material auch Natriumfluorid (NaF) in Frage, das bei 193 nm eine Brechzahl von ca. $n = 1,385$ besitzt. Natriumfluorid ist in Wasser leicht löslich, für fluoridierte Flüssigkeiten ist es jedoch ausreichend beständig. Für 157 nm kann dieser Ansatz daher besonders
25 günstig sein. Es ist möglich, die Brechzahl eines fluoridierten Mediums an die Brechzahl von NaF oder CaF_2 anzupassen.

Im Zusammenhang mit den Figuren 1 bis 6 wurden schon Ausführungsform von Schutzschichtsystemen beschrieben, die eine entspie-
30 gelnde Wirkung für die Grenzfläche Immersionsflüssigkeit (insbesondere Wasser)/Substratmaterial des letzten optischen Elementes (insbeson-

dere Kalziumfluorid) besitzen. Eine Ausführungsform mit überragender Entspiegelungswirkung wird im Zusammenhang mit den Figuren 9 und 10 erläutert. Bei den hier betrachteten Ausführungsformen besteht das Schutzschichtsystem im wesentlichen aus einer Gradientenschicht mit einem vorgebbaren Brechzahlverlauf senkrecht zur Schichtausdehnung, d.h. im wesentlichen parallel zur Durchstrahlungsrichtung. Dabei kann eine nahezu ideale Antireflexwirkung erreicht werden, wenn ein kontinuierlicher oder annähernd kontinuierlicher, nahezu exponentiell verlaufender Übergang zwischen der Brechzahl des Substratmaterials des letzten optischen Elementes und der Brechzahl des Immersionsmediums innerhalb der Gradientenschicht stattfindet. Solche Gradientenschichten sind bei herkömmlichen Antireflexschichtsystemen an Linsen, die mit Luft oder einem anderen Gas in Kontakt stehen, nicht praktikabel, da ein Brechungsindex in der Nähe des Brechungsindex von Luft ($n = 1$) mit festen Materialien nicht erreicht werden kann. Die Erfinder haben jedoch erkannt, dass man im Falle der Immersionslithografie ein an das optische Element angrenzendes Medium mit hoher Brechzahl, nämlich das Immersionsmedium, nutzen kann, um optimale Entspiegelung zu erreichen.

Der Grundgedanke soll am Beispielsfall von Wasser als Immersionsmedium ($n_i \approx 1,437$ bei 193 nm) näher erläutert werden. Es gibt als Schichtmaterial geeignete Materialien, die annähernd diesen Brechungsindex besitzen, beispielsweise Magnesiumfluorid ($n_i = 1,44$). Es sind auch Materialien verfügbar, die eine niedrigere Brechzahl haben, beispielsweise Aluminiumfluorid (AlF_3) mit $n \approx 1,42$. Die Brechzahl des Substratmaterials Kalziumfluorid ist mit $n \approx 1,51$ höher als n_i . Es sind auch Materialien verfügbar, deren Brechungsindex größer als der des Substratmaterials ist, beispielsweise Lantanfluorid (LaF_3) mit ca. $n = 1,71$. Bei geeignetem Mischungsverhältnis von Lantanfluorid und Magnesiumfluorid ist es möglich, eine Gradientenschicht zu erzeugen, die in der Nähe des Substratmaterials im wesentlichen den Brechungs-

index des Substratmaterials hat und deren Brechungsindex mit größerem Abstand vom Substrat durch Verringerung des Anteils an Lanthanfluorid und Erhöhung des Anteils an Magnesiumfluorid langsam in Richtung des Brechungsindex des Immersionsmediums abnimmt. In

- 5 Fig. 9 ist beispielhaft der Brechzahlverlauf in einem Mehrschichtsystem über die Dicke d des Schichtsystems aufgetragen, wobei die mittlere Brechzahl aufeinanderfolgender Schichten vom Substrat (Brechzahl n_s) zum Immersionsmedium (Brechzahl n_i) in kleinen Stufen abnimmt. Ein ähnlicher Brechzahlverlauf kann auch durch eine Abfolge von sehr
- 10 dünnen, wenigen nm dicken, unlegierten Lanthanfluorid- und Magnesiumfluorid-Einzelsschichten realisiert werden, deren Dickenverhältnis mit Abstand von Substrat variiert. Bei der Auswahl von Materialien oder Materialgemischen sollten solche Materialien ausgewählt werden, die nicht oder nur schwer wasserlöslich sind.

15

- Für das in Fig. 9 dargestellte System ist in Fig. 10 die Abhängigkeit des Reflexionsgrad R vom Inzidenzwinkel I gezeigt (Kurve IX). Im Vergleich dazu zeigt die Kurve X den Reflexionsverlauf eines unbeschichteten Kalziumfluoridsubstrats. Die starke reflexmindernde Wirkung der Gradientenschicht, die Reflexionsgrade deutlich unter 0,1 für Inzidenzwinkel
- 20 bis nahezu 80° ermöglicht, ist deutlich erkennbar. Die Reflexminderungswirkung wird besonders bei hohen Inzidenzwinkeln oberhalb 50° oder 60° deutlich.

- 25 Anhand weniger Beispiele wurde hier erläutert, wie durch eine Brechzahlanpassung zwischen der Immersionsflüssigkeit und dem an diese angrenzenden Material Schutzschichtsysteme geschaffen werden können, deren optische Eigenschaften relativ unempfindlich gegen einen chemisch/physikalischen Angriff durch das Immersionsmedium sind.
- 30 Dabei ist im Idealfall ein verschwindender Brechzahlunterschied der aneinandergrenzenden Medien an der Fest-Flüssig-Grenzfläche anzustreben. Falls ein ausreichend geringer Brechzahlunterschied nicht allein

- aufgrund der Materialwahl für den Festkörper erzielt werden kann, ist auch eine Modifikation der Brechzahl n_i des Immersionsmediums durch geeignete Additive möglich. Ein praktisch verschwindender Brechzahlunterschied ist anzustreben, da kleinste Unregelmäßigkeiten der Abtragsrate über den Flächenquerschnitt die Wellenfront der Abbildung unzulässig verschlechtern können. Wegen der Durchströmung des Immersionsmediums ist ein ungleichmäßiger, nicht-äquidistanter Abtrag nur schwer zu vermeiden.
- 10 Anhand der Figuren 11 und 12 werden Ausführungsformen der Erfindung erläutert, bei denen zwischen dem letzten optischen Element und der zu belichtenden Oberfläche zwei Schichten eines Immersionsmediums liegen, um eine optische Ankopplung des Projektionsobjektivs an die lichtempfindliche Waferoberfläche und gleichzeitig eine einfache
- 15 Auswechslung von gegebenenfalls verschleißanfälligen Teilen zu ermöglichen. In Fig. 11 ist ein letztes optisches Element 400 gezeigt, bei dem das Substrat 401 eine Plankonvexlinse aus Kalziumfluorid (bei anderen Ausführungsformen Siliziumdioxid ist). An die ebene Austrittsseite 402 der Linse ist eine Planparallelplatte 410 aus Lithiumfluorid
- 20 angesprengt. Um Reflexionen aufgrund des Brechzahlunterschiedes zwischen Kalziumfluorid ($n_s = 1,502$ bei 193 nm) gegenüber Lithiumfluorid ($n_s = 1,443$ bei 193 nm) zu minimieren, ist zwischen dem Substrat und der Platte 410 eine $\lambda/4$ -Entspiegelungsschicht 412 zwischengeschaltet. An die Platte 410 ist eine als Wechselplatte dienende Planparallelplatte
- 25 418 aus Lithiumfluorid mit Hilfe einer dünnen Immersionsschicht 415 aus Reinstwasser optisch und mechanisch angekoppelt. Die Wechselplatte 418 steht in Kontakt mit dem Immersionsmedium 420 (Reinstwasser), welches den Zwischenraum zwischen dem Projektionsobjektiv und dem zu belichtenden Wafer 425 ausfüllt. Die Schichten 412, 410, 415 und
- 30 418 bilden ein Schutzschichtsystem, das eine Schicht aus einer Immersionsflüssigkeit umfasst. Durch die sehr geringen Brechzahlunterschiede zwischen den Platten 410 und 418 und der dazwischen

liegenden Immersionsschicht 415 wirken die Platten und die Schicht annähernd wie ein einziges, planparalleles optisches Element. Jedoch erlaubt der zwischenliegende Wasserfilm 415 eine einfache und für das Restsystem schonende Auswechslung der Verschleißplatte 418, falls
5 dies nach einer gewissen Betriebsdauer notwendig sein sollte.

Anhand von Fig. 12 wird eine andere Ausführungsform eines letzten optischen Elementes 500 mit Doppelimmersion gezeigt. An eine Plankonvexlinse 501 aus Kalziumfluorid ist eine planparallele Wechselplatte 518, ebenfalls aus Kalziumfluorid, optisch angekoppelt. Zur optischen Ankopplung dient eine Immersionsschicht 515 aus Wasser oder schwerem Wasser, die in einem geschlossenen System oder einem geschlossenen Kreislauf bereitgehalten wird, um den Raum zwischen dem Substrat 501 und der Wechselplatte 518 zu füllen. Zwischen dem
10 Substrat 501 und der Immersionsschicht 515 sind eine $\lambda/4$ -Entspiegelungsschicht 512 und eine Verschleißschicht 513 angebracht, die an das Immersionsmedium angrenzt und einen vergleichbaren Brechungsindex hat. Zur Wechselplatte 518 hin folgen eine Verschleißschicht 516 und eine $\lambda/4$ -Entspiegelungsschicht 517, die an die Platte 518 angrenzt.
15 Durch die Entspiegelungsschichten 512, 517 wird eine hohe Transmission zwischen dem Kalziumfluorid (Element 501 bzw. 518) mit hohem Brechungsindex ($n = 1,502$) und der niedrigbrechenden Wasserschicht ($n = 1,437$) sichergestellt. Dazu kann der Brechungsindex der Entspiegelungsschichten ca. $n = 1,468$ betragen. An der
20 waferseitigen Austrittsseite der Platte 518 ist eine weitere $\lambda/4$ -Entspiegelungsschicht und eine zum Kontakt mit dem Immersionsmedium 520 vorgesehene Verschleißschicht 521 angebracht. Die beidseitig entspiegelte und gegen Angriff durch Wasser geschützte Wechselplatte 518 kann leicht ausgewechselt werden, falls dies nach längerem Gebrauch
25 erforderlich sein sollte. Das Schutzschichtsystem 530 umfasst hier acht
30 Schichten, darunter auch eine Immersionsschicht 515.

Patentansprüche

1. Projektionsobjektiv zur Abbildung eines in einer Objektebene des Projektionsobjektivs angeordneten Musters in eine Bildebene des Projektionsobjektivs mit Hilfe eines Immersionsmediums, das zwischen einem optischen Element des Projektionsobjektivs und der Bildebene angeordnet ist,
wobei das optische Element ein transparentes Substrat und ein an dem Substrat angebrachtes, für einen Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehenes Schutzschichtsystem zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des optischen Elementes gegen durch das Immersionsmedium bedingte Degradation aufweist.
 2. Projektionsobjektiv nach Anspruch 1, bei dem das optische Element das im Lichtweg letzte optische Element des Projektionsobjektivs ist.
 3. Projektionsobjektiv nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Schutzschichtsystems mindestens eine für das Immersionsmedium im wesentlichen undurchlässige Sperrschicht umfasst.
 4. Projektionsobjektiv nach Anspruch 3, bei dem die Sperrschicht aus mindestens einem gegen das Immersionsmedium im wesentlichen chemisch resistenten Sperrschichtmaterial besteht und im wesentlichen frei von Poren ist, die von einer substratabgewandten Außenseite der Sperrschicht zu einer substratzugewandten Seite der Sperrschicht durchgehen.
 5. Projektionsobjektiv nach Anspruch 3 oder 4, bei dem die Sperrschicht eine Einzelschicht ist.
-

6. Projektionsobjektiv nach Anspruch 3 oder 4, bei dem die Sperrschicht als Mehrlagenschicht ausgebildet ist.
 7. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, die mindestens eines der folgenden Fluoridmaterialien enthält oder im wesentlichen aus einem solchen Material besteht: Actiniumfluorid (AcF_3), Bismuthfluorid (BiF_3), Erbiumfluorid (ErF_3), Europiumfluorid (EuF_3), Gadoliniumfluorid (GdF_3), Holmiumfluorid (HoF_3), Kalium-Magnesium-Fluorid (KMgF_3), Lanthanfluorid (LaF_3), Natrium-Yttrium-Fluorid (NaYF_4), Neodymfluorid (NdF_3), Samariumfluorid (SmF_3), Terbiumfluorid (TbF_3), Titanfluorid (TiF_3), Thuliumfluorid (TmF_3), Vanadiumfluorid (VF_3), Ytterbiumfluorid (YbF_3), Yttriumfluorid (YF_3).
 8. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, die mindestens eines der folgenden Oxidmaterialien enthält oder im wesentlichen aus einem dieser Materialien besteht: Siliziumdioxid (SiO_2), Magnesium-Aluminium-Oxid (MgAl_2O_4), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Wolframdioxid (WO_2), Wolframtrioxid (WO_3).
 9. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht aus einem oxidischen Material hoher Packungsdichte umfasst, wobei die Packungsdichte vorzugsweise mehr als 95%, insbesondere mehr als 97% oder 98% der Dichte des Vollmaterials beträgt und/oder wobei eine mittlere Brechzahl des oxidischen Materials weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 3%, insbesondere weniger als 2% von der Brechzahl des Vollmaterials abweicht.
-

10. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, die im wesentlichen aus einem ionengesputteten Oxidmaterial, insbesondere Siliziumdioxid, besteht.
 11. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, die im wesentlichen aus einem in einem PECVD-Verfahren aufgetragenen Oxidmaterial besteht, insbesondere aus PECVD-Siliziumdioxid.
 12. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, die eine optische Schichtdicke zwischen ca. $0,15 \lambda$ und $0,6 \lambda$, insbesondere zwischen ca. $0,2 \lambda$ und $0,3 \lambda$, oder zwischen ca. $0,4 \lambda$ und $0,6 \lambda$, hat, wobei λ die Arbeitswellenlänge des Projektionsobjektivs ist.
 13. Projektionsobjektiv nach Anspruch 12, bei dem für eine Brechzahl-differenz Δn zwischen den Brechzahlen des Sperrschichtmaterials und des Immersionsmediums $\Delta n > 0,04$ gilt.
 14. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, die als Antireflexschicht ausgelegt ist.
 15. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, und eine optische Schichtdicke der Sperrschicht derart an die optischen Eigenschaften eines an die Sperrschicht angrenzenden einlagigen oder mehrlagigen dielektrischen Schichtsystems
-

angepasst ist, dass sich in Verbindung mit dem Schichtsystem eine reflexmindernde Wirkung ergibt.

16. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, die direkt auf eine austrittsseitige Oberfläche des Substrates aufgebracht.
 17. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, wobei zwischen dem Substrat und der Sperrschicht ein Anti-reflexschichtsystem angeordnet ist.
 18. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht umfasst, wobei an einer dem Substrat abgewandten Oberfläche der Sperrschicht ein Antireflexschichtsystem aufgebracht ist.
 19. Projektionsobjektiv nach Anspruch 17 oder 18, bei dem das Anti-reflexschichtsystem ein Magnesiumfluorid/Lanthanfluorid-Wechsel-schichtsystem ist.
 20. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine Sperrschicht aus einem für das Immersionsmedium im wesentlichen undurchlässigen organischen Material umfasst, insbesondere aus einem perfluorierten Fluorkohlenwasserstoff.
 21. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem als Gradientenschicht mit einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Brechzahlverlauf senkrecht zu einer Schichtausdehnung ausgelegt ist, wobei eine Brechzahl in
-

einem substratnahen Bereich im wesentlichen der Brechzahl des Substratmaterials und eine Brechzahl in einem zum Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehenen Bereich im wesentlichen der Brechzahl des Immersionsmediums entspricht.

22. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem derart als brechzahloptimiertes Verschleißsystem ausgelegt ist, dass eine durch einen Kontakt mit dem Immersionsmedium bedingte allmähliche Materialauflösung nicht zu einer substantiellen Änderung der optischen Eigenschaften des Schutzschichtsystems führt.
 23. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem eine zum Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehene Vollmaterial-Platte aus einem Plattenmaterial umfasst, dessen Brechzahl in der Nähe der Brechzahl n_l des Immersionsmediums liegt, wobei vorzugsweise eine Brechzahldifferenz Δn zum Immersionsmedium geringer als 0,01, insbesondere geringer als 0,005 ist.
 24. Projektionsobjektiv nach Anspruch 23, bei dem das Immersionsmedium in Wesentlichen aus Wasser besteht und das Plattenmaterial Lithiumfluorid (LiF) ist oder bei dem das Immersionsmedium eine fluorierte Flüssigkeit ist und das Plattenmaterial Natriumfluorid (NaF) oder Kalziumfluorid (CaF_2) oder Litiumfluorid (LiF) ist.
 25. Projektionsobjektiv nach Anspruch 23 oder 24, bei dem die Vollmaterial-Platte auswechselbar ist (Wechselplatte).
 26. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem zumindest in einem an das
-

Immersionsmedium angrenzenden Bereich eine effektive Brechzahl n_{ss} hat, so dass für eine Brechzahldifferenz $\Delta n = |n_i - n_{ss}|$ zur Brechzahl n_i des Immersionsmediums $\Delta n < 0,05$, vorzugsweise $\Delta n < 0,01$, insbesondere $\Delta n < 0,005$ gilt.

27. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zwischen dem Substrat und dem Verschleißsystem mindestens ein dielektrisches Antireflexschichtsystem mit einer oder mehreren Einzelschichten angeordnet ist.
28. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem zumindest in einem an das Immersionsmedium angrenzenden Bereich aus einem Mischmaterial mit mindestens einem niedrigbrechenden Material und mindestens einem hochbrechenden Material besteht, wobei vorzugsweise das niedrigbrechende Material eine Brechzahl $n_L < \sqrt{n_I \cdot n_S}$ und das hochbrechende Material eine Brechzahl $n_H > \sqrt{n_I \cdot n_S}$ hat, wobei n_I die Brechzahl des Immersionsmediums und n_S die Brechzahl des Substratmaterials ist und wobei ein Verhältnis des niedrigbrechenden und des hochbrechenden Materials so gewählt ist, dass eine mittlere Brechzahl n_{MIX} des Mischmaterials vorliegt.
29. Projektionsobjektiv nach Anspruch 28, bei dem die mittlere Brechzahl n_{MIX} so eingestellt ist, dass sie in der Nähe der Brechzahl n_I des Immersionsmediums liegt, wobei vorzugsweise gilt $\Delta n = |n_I - n_{MIX}| < 0,05$, insbesondere $\Delta n < 0,01$ gilt.
30. Projektionsobjektiv nach Anspruch 28, bei dem die mittlere Brechzahl $n_{MIX} \approx \sqrt{n_I \cdot n_S}$ ist.

31. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das aus einem Mischmaterial bestehende Schutzschichtsystem eine einlagige Antireflexschicht mit einer mittleren Brechzahl $n_{\text{MIX}} \approx \sqrt{n_I \cdot n_S} \pm 2\%$ und mit einer optischen Schichtdicke von ca. $l \cdot d_{\text{QWOT}}$ ist, wobei d_{QWOT} die Schichtdicke einer Viertelwellenlängenschicht (Quarter Wave Layer) des Mischmaterials und l eine ungerade ganze Zahl ist.
 32. Projektionsobjektiv nach einem der Ansprüche 28 bis 31, bei dem das Mischmaterial als nanostrukturiertes Mehrschichtmaterial aufgebaut ist.
 33. Projektionsobjektiv nach einem der Ansprüche 28 bis 31, bei dem das Mischmaterial eine kontinuierliche Mischung von zwei oder mehr Komponenten aufweist.
 34. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Substrat aus einem Fluoridkristallmaterial, insbesondere aus Kalziumfluorid, besteht.
 35. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das mit dem Schutzschichtsystem versehene optische Element, insbesondere das letzte optische Element, eine Plankonvexlinse mit einer sphärisch oder asphärisch gekrümmten Eintrittsfläche und einer im wesentlichen ebenen Austrittsfläche ist, an der das Schutzschichtsystem angebracht ist.
 36. Projektionsobjektiv nach einem der Ansprüche 1 bis 34, bei dem das mit dem Schutzschichtsystem versehene optische Element eine im wesentlichen planparallele Platte ist.
-

37. Projektionsobjektiv nach Anspruch 36, bei dem die planparallele Platte an ein optisches Element angesprengt oder auf andere Weise optisch neutral mit diesem verbunden ist.
 38. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das mit dem Schutzschichtsystem versehene optische Element auswechselbar ist.
 39. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem mindestens eine innerhalb des Schutzschichtsystems angeordnete Schicht aus einer Immersionsflüssigkeit umfasst (Doppelimmersion).
 40. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem im wesentlichen nur an einer bildseitigen Austrittsfläche des mit dem Schutzschichtsystem versehene optischen Elementes angebracht ist.
 41. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem an einer bildseitigen Austrittsfläche des Substrates angebracht ist und sich durchgehend auch über angrenzende Seitenflächen des Substrates erstreckt.
 42. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Schutzschichtsystem im Wesentlichen alle Außenflächen des Substrates abdeckt.
 43. Projektionsobjektiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Projektionsobjektiv eine bildseitige numerische Apertur $NA \geq 0,80$, vorzugsweise $NA \geq 0,98$, insbesondere $NA \geq 1$ hat.
-

44. Verfahren zum Schutz eines Projektionsobjektivs, das zur Abbildung eines in einer Objektebene des Projektionsobjektivs angeordneten Musters in eine Bildebene des Projektionsobjektivs mit Hilfe eines zwischen einem optischen Element des Projektionsobjektivs und der Bildebene angeordneten Immersionsmediums ausgebildet ist, gegen durch das Immersionsmedium bedingte Degradation von optischen Eigenschaften mit:
Anbringen eines für einen Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehenes Schutzschichtsystems zumindest an einer Austrittsseite des Substrats.
45. Verfahren nach Anspruch 44, bei dem das Schutzschichtsystem an dem im Lichtweg letzten optischen Element des Projektionsobjektivs angebracht wird.
46. Verfahren nach Anspruch 44 oder 45, bei dem das Schutzschichtsystem gemäß den Merkmalen des kennzeichnenden Teils von mindestens einem der Ansprüche 3 bis 39 oder 39 ausgebildet ist.
47. Optisches Element mit:
einem transparenten Substrat; und
mindestens einem an dem Substrat angebrachten, für einen Kontakt mit einem Immersionsmedium vorgesehenen Schutzschichtsystem zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des optischen Elementes gegen durch das Immersionsmedium bedingte Degradation.
48. Optisches Element nach Anspruch 47, bei dem das Substrat aus einem Fluoridkristallmaterial, insbesondere aus Kalziumfluorid besteht.
-

49. Optisches Element nach Anspruch 47 oder 48, das als Plankonvexlinse mit einer sphärisch oder asphärisch gekrümmten ersten Fläche und einer im Wesentlichen ebenen zweiten Fläche ausgebildet ist, an der das Schutzschichtsystem angebracht ist.
 50. Optisches Element nach einem der Ansprüche 47 oder 48, bei dem das optische Element eine im Wesentlichen planparallele Platte ist.
 51. Optisches Element nach einem der Ansprüche 47 bis 50, bei dem das Schutzschichtsystem an einer ersten Außenfläche des Substrats angebracht ist und sich durchgehend auch über angrenzende Seitenflächen des Substrates erstreckt, wobei das Schutzschichtsystem vorzugsweise im Wesentlichen alle Außenflächen des Substrats abdeckt.
 52. Optisches Element nach einem der Ansprüche 47 bis 51, bei dem das Schutzschichtsystem gemäß den Merkmalen des kennzeichnenden Teils von mindestens einem der Ansprüche 3 bis 33 oder 39 ausgebildet ist.
 53. Optisches System mit:
mindestens einem optischen Element, das für einen Kontakt mit einem Immersionsmedium vorgesehen ist;
wobei das optische Element ein transparentes Substrat und ein an dem Substrat angebrachtes, für einen Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehenes Schutzschichtsystem zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des optischen Elementes gegen durch das Immersionsmedium bedingte Degradation aufweist.
 54. Optisches System nach Anspruch 53, das zusätzlich zu dem für einen Kontakt mit dem Immersionsmedium vorgesehenen optischen Element mindestens ein weiteres Element enthält, welches
-

vorzugsweise nicht für einen Kontakt mit einem Immersionsmedium vorgesehen ist.

55. Optisches System nach Anspruch 53 oder 54, bei dem das optische Element gemäß einem der Ansprüche 48 bis 52 ausgelegt ist.

Zusammenfassung

Bei einem Projektionsobjektiv, das zur Abbildung eines in einer
Objektebene des Projektionsobjektivs angeordneten Musters in eine
5 Bildebene des Projektionsobjektivs mit Hilfe eines Immersionsmediums
vorgesehen ist, das zwischen einem im Lichtweg letzten optischen
Element des Projektionsobjektivs und der Bildebene angeordnet ist, hat
das letzte optische Element ein transparentes Substrat und ein an dem
Substrat angebrachtes, für einen Kontakt mit dem Immersionsmedium
10 vorgesehenes Schutzschichtsystem zur Erhöhung der Widerstands-
fähigkeit des letzten optischen Elementes gegen durch das Immersions-
medium bedingte Degradation.

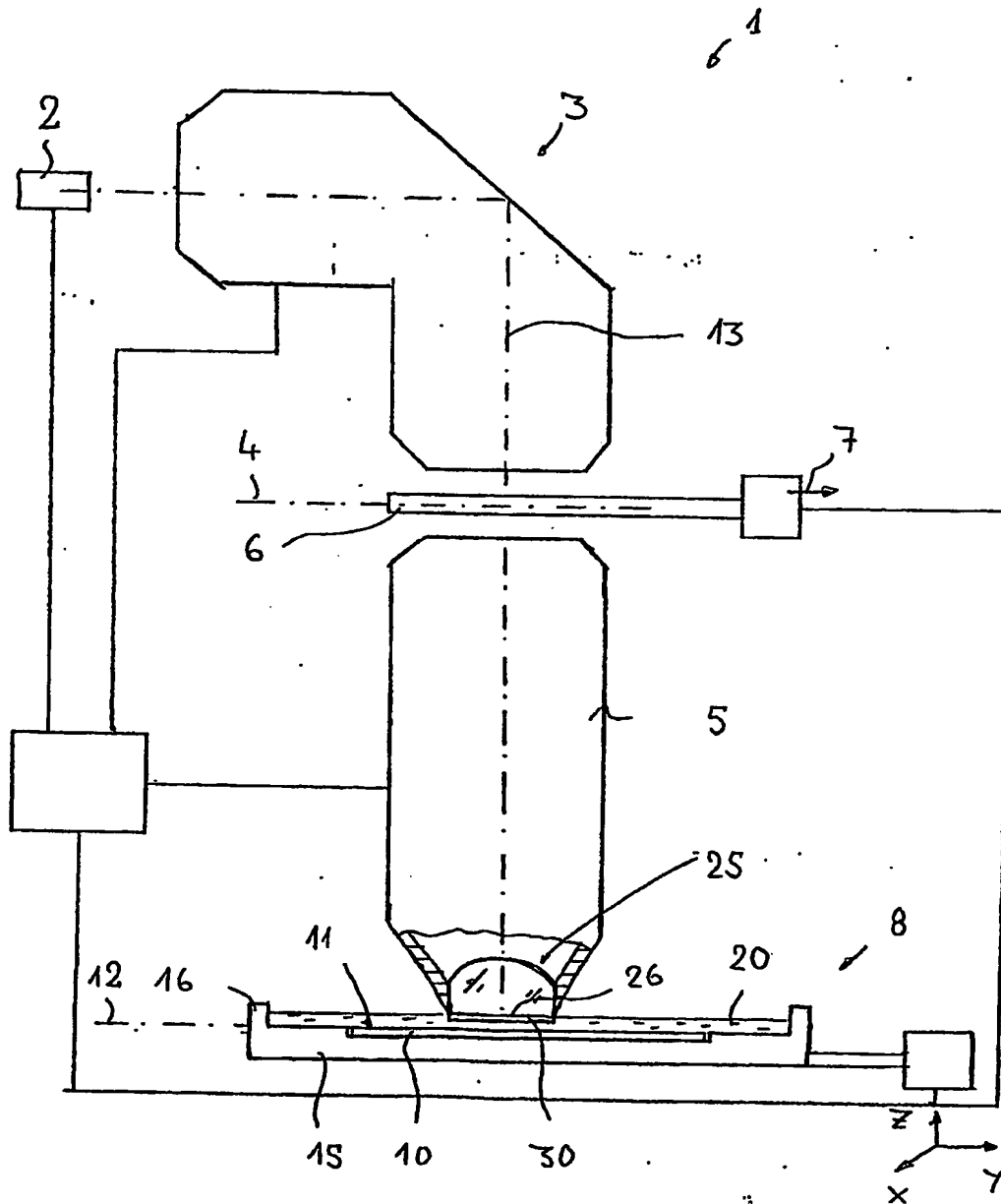
(Hierzu Fig. 1)

15

- - - - -

118

Fig. 1



210

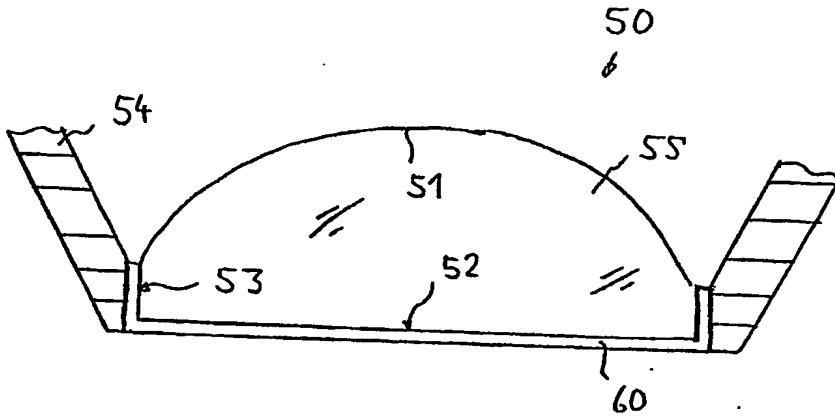


Fig. 2

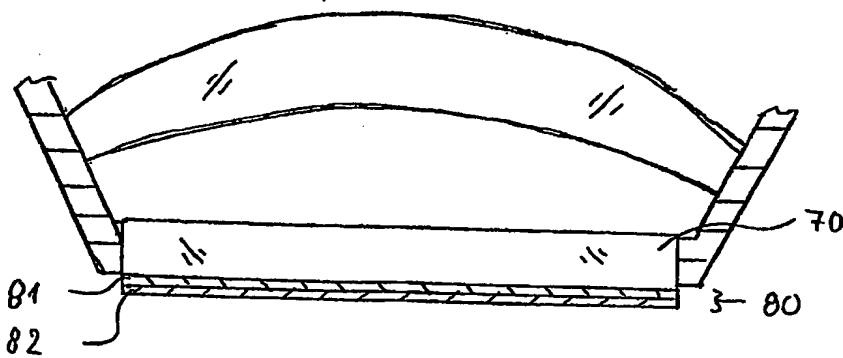


Fig. 3

3/8

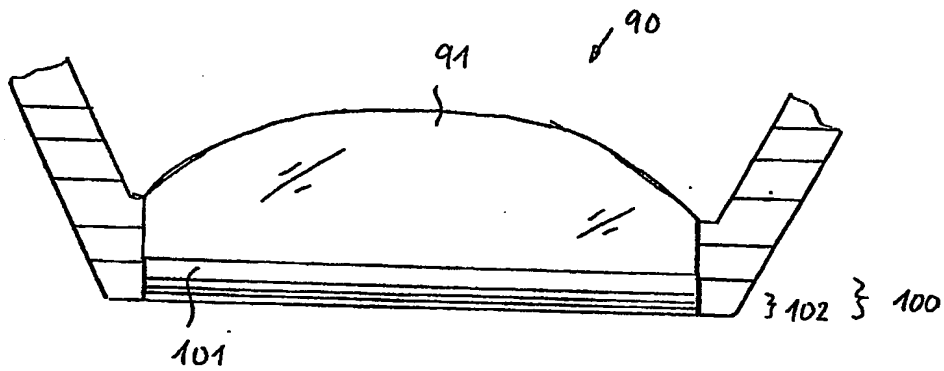


Fig. 4

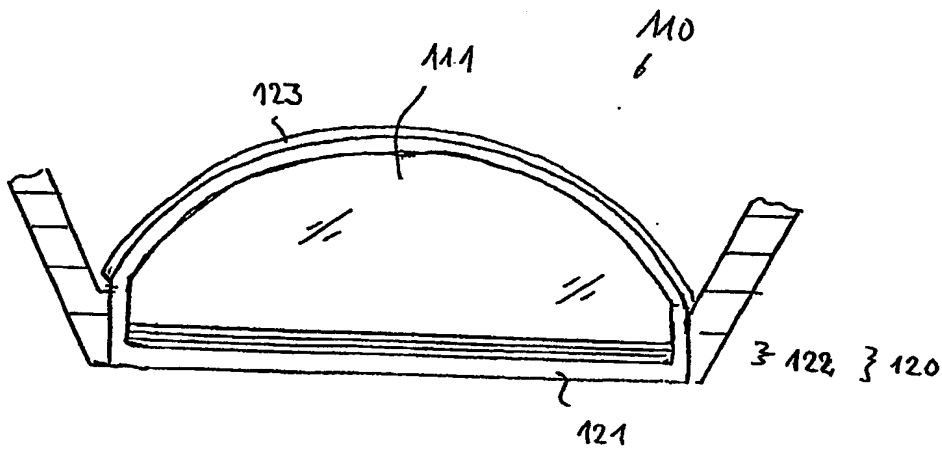


Fig. 5

4/8

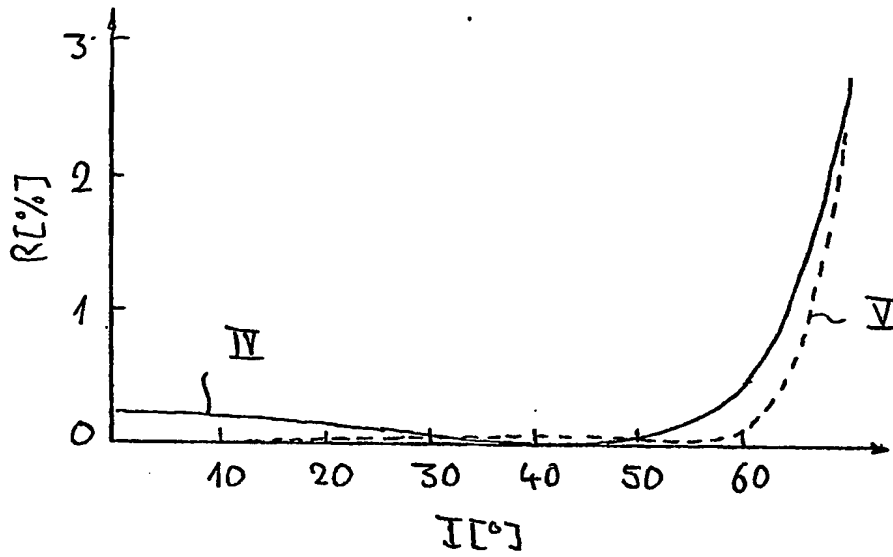


Fig. 6

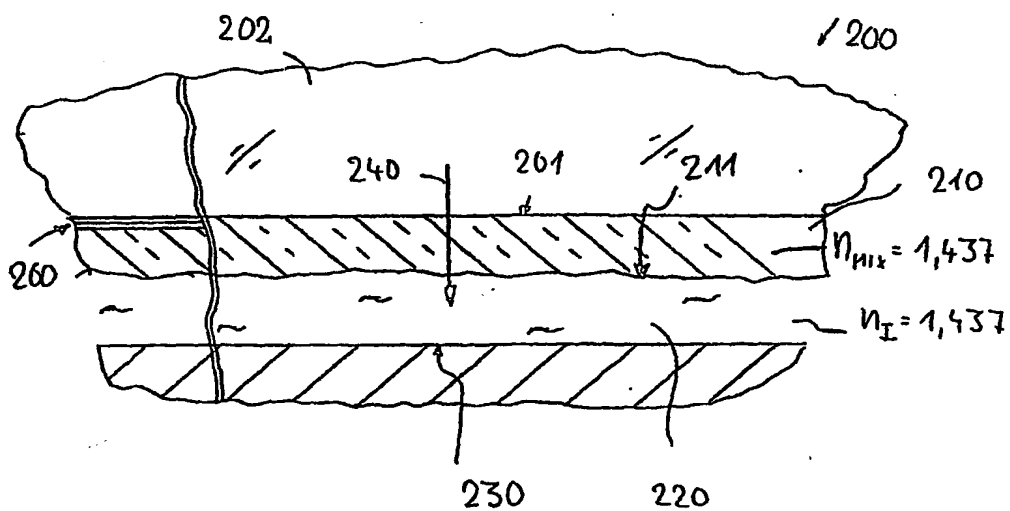
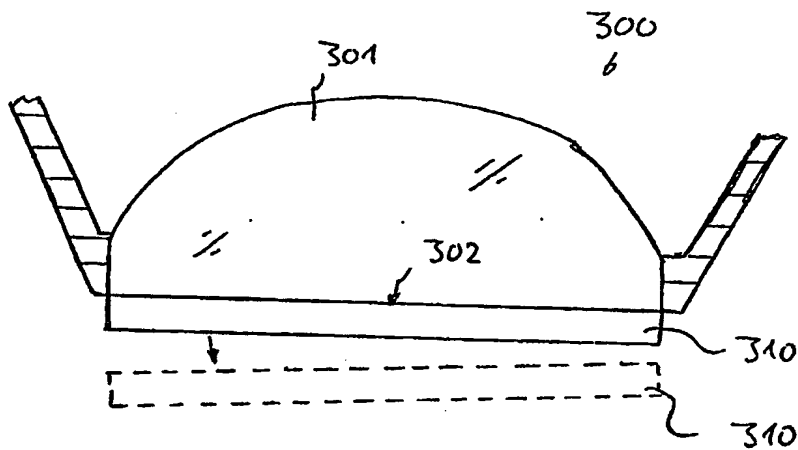


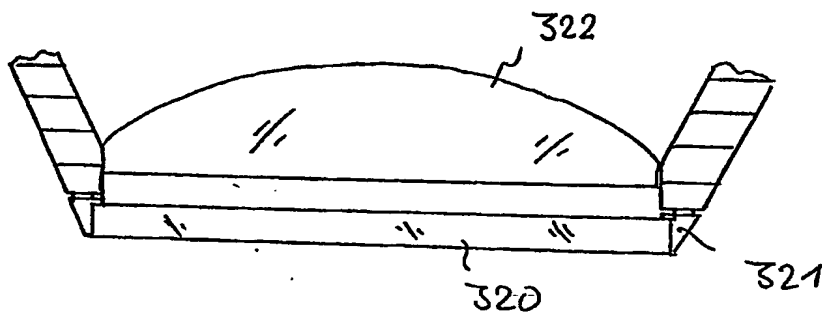
Fig. 7.

618

Fig. 8



(a)



(b)

718

Fig. 9

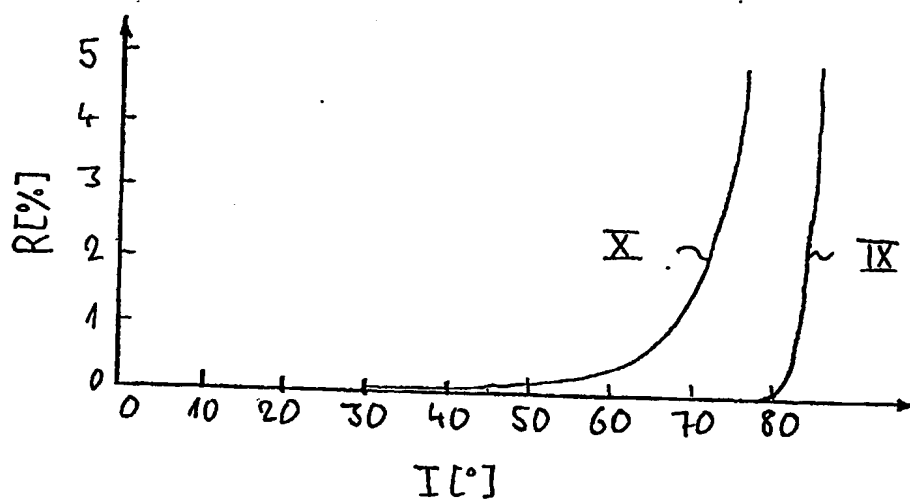
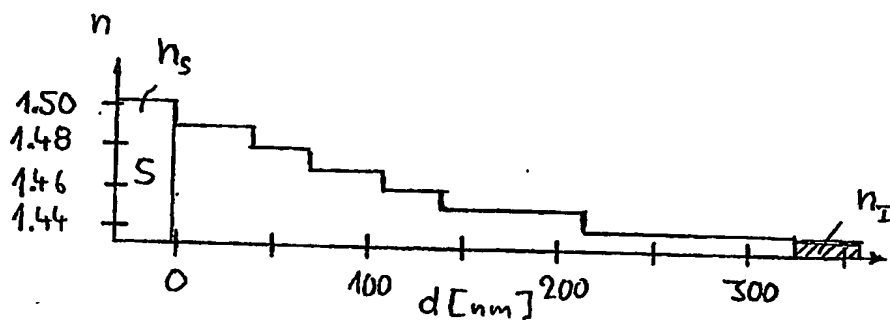
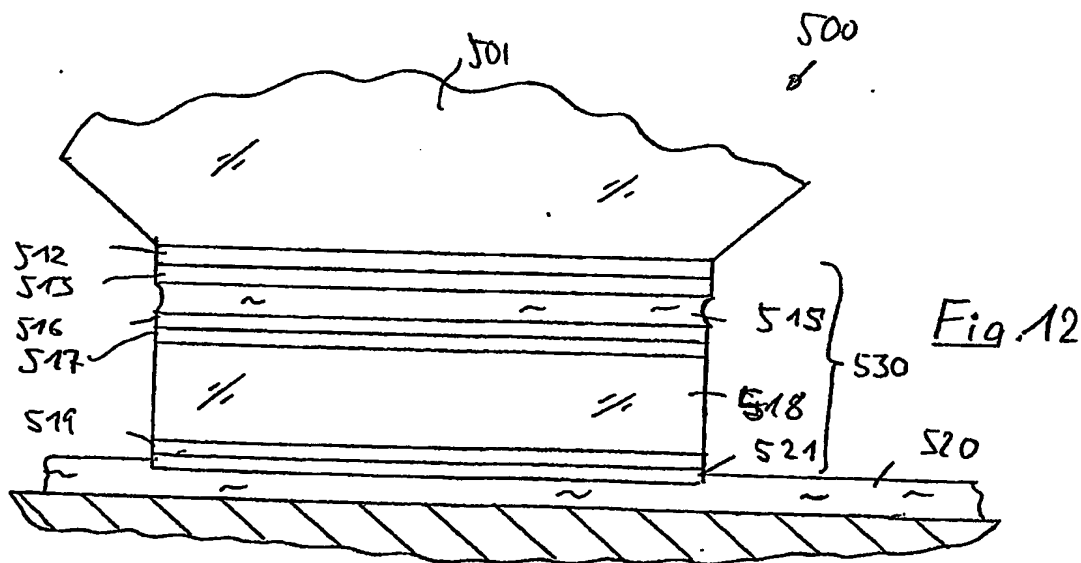
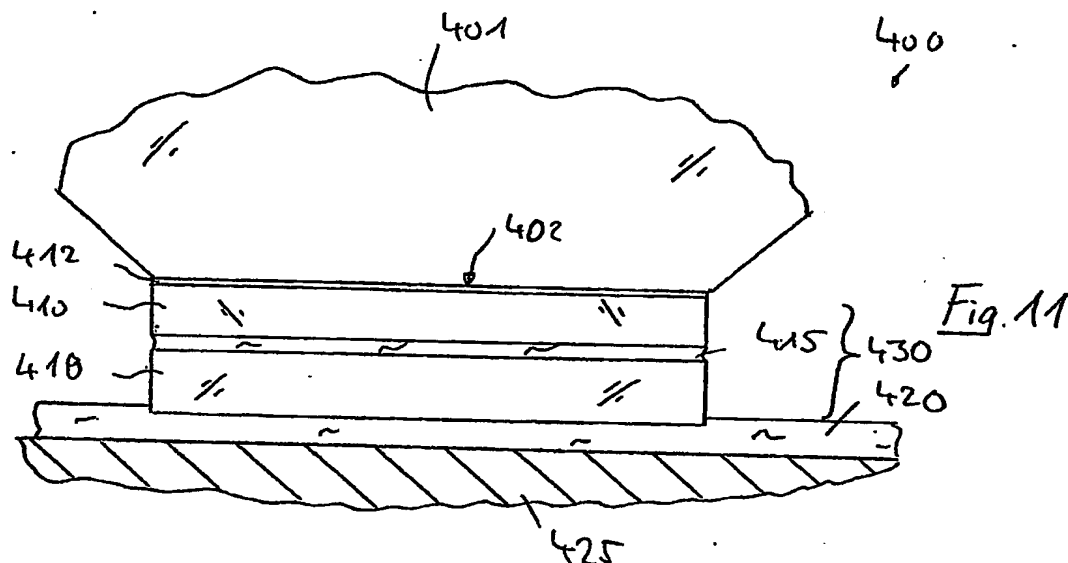


Fig. 10

8/8



Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014290

International filing date: 15 December 2004 (15.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US
Number: 60/530,623
Filing date: 19 December 2003 (19.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 09 September 2005 (09.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.